ANALES
DE FISICA Y QUIMICA

QD
1
A65

OMO XLIV (B) N.° 1. - ENERO 1948

ANALES

DE LA

REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FISICA Y QUIMICA

SERIE B — QUIMICA

ORGANO DE LOS INSTITUTOS DE QUIMICA DEL
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

PRIMERA PARTE

MEMORIAS Y NOTAS

MADRID
NUEVAS GRAFICAS, S. A.
Rodríguez San Pedro, 39 -:- Teléfono 23.30.29
1 48

SOC
ser. B
v. 44
cop. 2

1. COMPORTAMIENTO DE UN ELECTROLITO FRENTE A UN IMPULSO DE TENSION.—III. ESTUDIO CON EL OSCILOGRAFO DE RAYOS CATODICOS, *por* L. Brú, M. Pérez Rodríguez *y* V. Cortés.

SUMMARY

The effect produced on an electrodyte by a tension impulse has been studied, utilizing a cathode rays oscilograph as an instrument of measure.

A measuring method of electrolytic resistance is described.

From the resulting measures with the employment of this method, and from the results of other experiments that are also described, we make the following conclusions:

1. The resistance of an electrolyte is not altered by a tension impulse
2. The effect described as «initial increase of resistance» is due to the polarisation tensión produced by the impulse of the electrodes.

PROTZMAN AUG 1 '49

En dos trabajos (1) y (2) realizados en este mismo laboratorio, y recientemente publicados, se ha dado cuenta del comportamiento de un electrolito frente a un impulso de tensión. De las medidas realizadas se concluye, que todo sucede como si el electrolito presentara, frente al impulso de tensión, una resistencia eléctrica superior a la que se obtiene haciendo la medida utilizando una corriente alterna. Se ha denominado «incremento inicial de resistencia» a la diferencia entre ambos valores.

En este trabajo tratamos de dilucidar la cuantía con que contribuyen a la producción del «incremento inicial de resistencia», los dos fenómenos que pueden originarlo: la resistencia óhmica y la polarización del electrolito.

Nos ha guiado la idea de que mediante un aparato desprovisto prácticamente de inercia podrían separarse los efectos de tensión eléctrica, producidos por una caída óhmica, de los de f.c.e.m. de polarización, ya que ambas tensiones deben crearse a distintas velocidades.

Las condiciones experimentales en que se ha operado han sido prácticamente las mismas que en los citados trabajos, pero como aparato de medida se ha utilizado un oscilógrafo de rayos catódicos.

EXPERIENCIAS PRELIMINARES

Se mide la resistencia de una vasija de conductividades, que contiene un electrolito cualquiera, por el método de Kolrausch. Una vez efectuada la medida, se sustituye el teléfono por un oscilógrafo de rayos catódicos, y el zumbador por un mecanismo capaz de producir un impulso de tensión sobre el puente.

Este se desequilibra poniendo una resistencia mayor o menor que la de la vasija. Se comunica el impulso en ambas condiciones y se fotografía el «spot» del oscilógrafo sobre una película arrollada sobre un tambor que gira.

Las fotografías números 1 y 2 representan el fenómeno en las siguientes condiciones:

Impulso producido por la descarga de un condensador.

Capacidad = 8 μ F. V = 2 volts.
Electrodos de platino brillante.
Solución: NO_3Na 0,1 N.
Resistencia en corriente alterna: 290 ohmios.

Cuando la resistencia del puente es superior a la del electrolito, se observa que el «spot» luminoso del oscilógrafo se desvía instantáneamente en un sentido, hacia la derecha; desviándose posteriormente en el contrario, hacia la izquierda, pero por un fenómeno que transcurre más lento que el primero (foto núm. 1).

Cuando la resistencia del puente es menor, sucede que el «spot» luminoso se desvía instantáneamente hacia la izquierda (en sentido contrario al que se observaba al principio); y posteriormente, por un fenómeno que transcurre más lento, hacia la izquierda también: es decir, en el mismo sentido que lo hacía cuando la resistencia era mayor (foto núm. 2).

La desviación lenta y la rápida tienen sentidos contrarios cuando la resistencia del puente es mayor que la del electrolito (foto número 1) y el mismo sentido cuando es menor (foto núm. 2). Cuando el puente está equilibrado no se observa desviación instantánea en ningún sentido, y sólo aparece el fenómeno de desviación lenta en cuantía igual a la que se obtiene con el puente desequilibrado.

Si se cambia la dirección del impulso, los fenómenos aparecen en la misma forma, pero con todas las desviaciones cambiadas de sentido.

Puesto que la desviación instantánea cambia su sentido, según que esté el puente desequilibrado por una resistencia mayor o menor que la del electrolito, y desaparece cuando el puente está equilibrado, es lógico atribuirla a la diferencia de tensión que se origina por caída óhmica en las resistencias del electrolito y del puente.

Como la desviación lenta tiene siempre el mismo sentido, cualquiera que sea la resistencia del puente, y se invierte cuando cambia el sentido del impulso, es lógico suponer que el fenómeno que la produce es una fuerza electromotriz, que nace en los electrodos como consecuencia del paso de la corriente creada por el impulso de tensión.

Además, la desviación lenta tiene lugar, siempre, en el sentido que corresponde a una fuerza electromotriz que se opone a la que origina la corriente que atraviesa el electrolito.

Suponiendo correcta la interpretación que hacemos de los fenómenos observados, es posible medir con el oscilógrafo de rayos catódicos la resistencia inicial que presenta un electrolito al impulso de tensión.

Método de medida de la resistencia inicial de un electrolito con el oscilógrafo de rayos catódicos.—La medida de la resistencia puede hacerse fácilmente sin recurrir a un método fotográfico, tal y como se indica a continuación.

Se pone en el puente una resistencia mayor que la del electrolito, asegurándose de que es así, porque el «spot» se desvía primero en un sentido y después en el otro. Se va disminuyendo la resistencia, poco a poco, hasta que sólo se observa desviación en un sentido único. Tomamos como valor de la resistencia del electrolito la que ahora hay en el puente, y como precisión la diferencia entre ésta y la mínima en que ya se nota desviación.

Por este procedimiento hemos hecho una serie de medidas de resistencias de distintos electrolitos con diversos tipos de vasijas de conductividades, pero antes de reseñarlas detalladamente vamos a describir algunas partes esenciales del montaje que hemos efectuado (fig. 1).

El puente puede ponerse en comunicación, indistintamente, con un zumbador, para hacer medidas en corriente alterna, o bien con un condensador o un transformador que le pueden comunicar un impulso de tensión. Igualmente se puede conectar el puente con el oscilógrafo o con un teléfono que sirven de aparato de cero.

El oscilógrafo está conectado al puente por intermedio de un amplificador de tensión de corriente continua. La figura 2 representa el esquema del mismo con su conexión al oscilógrafo. Este amplificador lo venimos usando desde hace más de un año, en diversos trabajos sobre fenómenos aperiódicos de baja tensión, ha-

biendo tenido recientemente la satisfacción de ver que Newbery ha usado uno idéntico en un trabajo muy moderno sobre estudios de

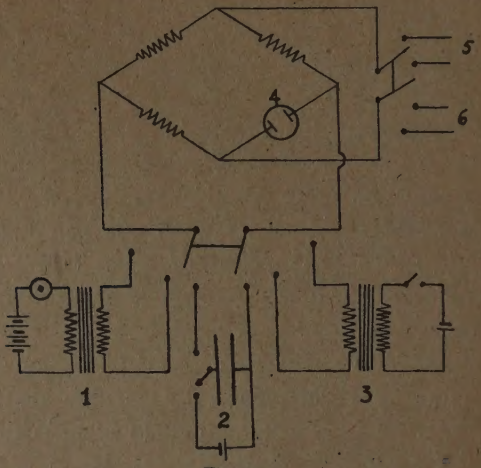


Figura 1

1, zumbador; 2, condensador; 3, transformador; 4, vasija de conductividad; 5, a oscilógrafo; 6, a teléfono.

sobretensión (3), recomendado por la sección de radiotecnia de la Universidad a que pertenece (4).

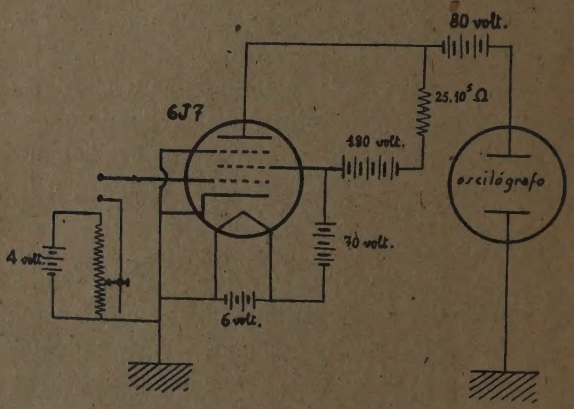


Figura 2.

En los impulsos por descarga de un condensador hemos usado condensadores entre 0,1 y 30 μF.

Para los impulsos por fenómenos de inducción hemos emplea-

do un transformador Max Kohl, de experiencias de cátedra, con 600 vueltas en el primario y 1.200 vueltas en el secundario, comunicándose el impulso que se origina en el secundario cuando se abre el circuito del primario, en el que hay intercalado un acumulador de 2 voltios.

El zumbador estaba alimentado por 4 voltios.

Desde las primeras medidas efectuadas nos dimos cuenta de que, con el método de alterna, se consigue mayor precisión empleando el oscilógrafo como aparato de cero en vez del teléfono.

Por lo tanto, hemos empleado el oscilógrafo como aparato de cero, tanto en las medidas efectuadas por el método de Kolrausch como en las efectuadas con un impulso.

Datos experimentales de la medida de resistencias por el método del oscilógrafo de rayos catódicos.—En este apartado damos los valores de una serie de resistencias electrolíticas, medidas por el método de Kolrausch, y por el descrito en el apartado anterior.

Hemos usado como electrolitos ClK y $ClNH_4$. El primero como electrolito típico y el segundo por ser el que presentaba mayor incremento inicial de resistencia en los trabajos inicialmente citados.

Las vasijas de conductividades, que denominamos A_1, A_2, A_3, A_4 y A_5, consisten en un tubo de un metro de longitud que tiene 6 tubuladuras laterales para introducir los electrodos. Uno se pone en un extremo y el otro se va desplazando desde la más próxima hasta la más alejada.

Las vasijas B_1, B_2 y B_3 tienen forma de U y su resistencia crece de la primera a la tercera. Por último, la vasija C es una vasija de conductividades en forma de H, con electrodos fijos de platino, de unos 20 cm^2 de superficie. Esta vasija tenía primitivamente los electrodos de platino brillante, y así hicimos medidas con ella, posteriormente los platinamos y la volvimos a usar.

Como electrodos usamos mercurio, platino brillante y platino platinado.

Todas las medidas efectuadas corresponden a casos similares, estudiados en trabajos anteriores, en los que se observa un incremento inicial de resistencia más o menos ostensible.

Las medidas están hechas con el impulso procedente de la inducción en el secundario del transformador por la extracorriente de ruptura en el primario, ya que de esta forma obteníamos generalmente mayor sensibilidad que por descarga de un condensador.

A continuación insertamos los resultados numéricos obtenidos.

Electrolito	Conc.	Electrodos	Vasija	Método del oscilógrafo Ohmios	Sensibilidad Ohmios	Método de Kolrausch Ohmios	Sensibilidad Ohmios	Número de orden
ClK	1 N	Pt-platinado	A_1	93,3	±0,3	92,0	±0,5	1
»	»	» »	A_2	166,0	0,3	165,0	0,5	2
»	»	» »	A_3	249,5	0,5	248	1	3
»	»	» »	A_4	328,5	0,5	327	1	4
»	»	» »	A_5	409,0	0,5	407	1	5
»	0,2 N	» »	A_1	364	1	362	2	6
»	»	» »	A_2	726	1	724	2	7
»	»	» »	A_3	1086	1	1083	2	8
»	»	» »	A_4	1436	1	1427	2	9
$ClNH_4$	1 N	» »	A_1	92,5	0,3	92	1	10
»	»	» »	A_2	183,0	0,3	182	1	11
»	»	» »	A_3	277,5	0,3	276	1	12
»	»	» »	A_4	354,0	0,5	353	1	13
»	»	» »	A_5	440,0	0,5	438	1	14
»	»	Pt-brillante	A_1	91	1	88	1	15
»	»	» »	A_2	180	1	176	1	16
»	»	» »	A_3	270	1	266	1	17
»	»	» »	A_4	354	1	350	1	18
»	»	» »	A_5	443	1	439	1	19

Electrolito	Conc.	Electrodos	Vasija	Método del oscilógrafo Ohmios	Sensibilidad Ohmios	Método de Kolrausch Ohmios	Sensibilidad Ohmios	Número de orden
»	0,2 N	» »	A_1	402	±1	395	±1	20
»	»	» »	A_2	791	1	787	2	21
»	»	» »	A_3	1200	1	1195	2	22
»	»	Pt-platinado	A_1	393	1	392	1	23
»	»	» »	A_2	792	1	791	1	24
»	»	» »	A_3	1197	1	1196	2	25
»	»	» »	A_4	1588	1	1587	2	26
ClK	1 N	» »	B_1	35,5	0,3	34,7	0,3	27
»	»	» »	B_2	67,4	0,2	66,6	0,3	28
»	»	» »	B_3	224,0	0,2	223,0	0,3	29
»	»	Pt-brillante	C	27,5	0,4	25,5	0,5	30
»	»	» »	B_3	221,0	0,5	219	2	31
»	»	Pt-platinado	C	24,4	0,1	24,2	0,1	32
»	»	Mercurio	B_2	84	1	83	2	33
»	»	» »	B_3	242	1	241	2	34
»	0,1 N	Pt-platinato	C	2043,0	0,2	2043	1	35

En la tabla se observa que los valores de las resistencias medidas con el oscilógrafo son ligeramente superiores a las obtenidas por el método de Kolrausch. En muchos casos esta diferencia queda dentro de la sensibilidad con que la medida se ha efectuado, pero en otros casos no sucede así.

En ningún caso la diferencia obtenida puede compararse con los valores del «incremento inicial de resistencia» que deben de aparecer cuando se miden con el galvanómetro, ya que aquellas diferencias son insignificantes comparadas con los valores del incremento inicial de resistencia.

Creemos que las pequeñas diferencias observadas entre las medidas de resistencia efectuadas por el método del oscilógrafo y el de Kolrausch, se deben a un error de medida inherente a aquel método, como consecuencia de la perturbación que produce en la medida el fenómeno de la polarización. No hay que olvidar que el oscilógrafo no está desprovisto en absoluto de inercia. Efectivamente, en aquellos casos en que la diferencia de resistencia es mayor, se observa una polarización muy rápida e intensa.

Cuando se aumenta la resistencia sin variar los electrodos, el error relativo disminuye. Si se aumenta la superficie de los electrodos disminuye la diferencia entre los resultados obtenidos por ambos métodos.

En las medidas números 30 y 32 se empleó la misma vasija sin platinar y platinada. Por efecto del platinado varió ligeramente la constante de la vasija. Se observó que disminuía la diferencia por efecto del platinado hasta quedar prácticamente anulada.

La medida número 35, que se hizo con una resistencia grande, en una vasija de electrodos de mucha superficie de platino platinado, y con una mayor sensibilidad, por emplear un impulso de tensión superior al de las demás medidas, se obtuvo un valor para la resistencia que coincide con el valor que proporciona el método de Kolrausch.

De todo lo expuesto se deduce que la resistencia inicial de un electrolito, frente a un impulso de tensión, tiene el mismo valor que el obtenido por el método de Kolrausch.

Los valores, ligeramente superiores, que se obtienen con el oscilógrafo de rayos catódicos, pueden tener su origen en la perturbación que produce la polarización, como consecuencia de la lige-

rísima inercia del oscilógrafo, siendo ésta tanto mayor cuanto más intensa y rápida es la polarización.

Empleando vasijas de conductividades adecuadas se pueden medir conductividades por el método del oscilógrafo con tanta precisión como con el método de Kolrausch (*).

Medida de la resistencia de un electrolito por impulso de tensión, empleando como aparato de cero un galvanómetro y un oscilógrafo.—En ninguna de las numerosas medidas que hemos hecho de la resistencia inicial de un electrolito con el oscilógrafo de rayos catódicos, se han presentado diferencias apreciables con las correspondientes efectuadas por el método de alterna. Las ligeras diferencias que existen entre el montaje que nosotros hemos desarrollado y el que se hizo con anterioridad (2) no permiten abrigar muchas esperanzas de encontrar el incremento inicial de resistencia. Sin embargo, hemos repetido exactamente las medidas entonces realizadas, con la única variante de sustituir el galvanómetro por el oscilógrafo, para eliminar cualquier duda que pudiera suscitarse.

Hemos buscado el caso que presentaba mayor incremento inicial de resistencia: cloruro amónico con electrodos de mercurio. Hemos hecho la medida en solución 0,5 N de $ClNH_4$ empleando la misma vasija de conductividades que se empleó anteriormente. La resistencia por el método de Kolrausch resulta ser igual a 1040 ohmios ($\varepsilon < 10\,\Omega$).

Efectuada la medida, con el galvanómetro, dió por resultado 1390 ohmios ($\varepsilon < 10\,\Omega$), obteniéndose, por tanto, una diferencia de resistencia de 350 ohmios ($\varepsilon < 20\,\Omega$).

Sustituyendo en el montaje con que se efectuó la medida anterior el galvanómetro por el oscilógrafo se encontró que R era 1090 ohmios ($\varepsilon < 50\,\Omega$). Con objeto de hacer esta medida con mayor precisión se aumentó la tensión del impulso, obteniéndose el nuevo valor: $R = 1040$ ohmios ($\varepsilon < 10\,\Omega$).

Como se ve, el tipo del impulso empleado no influye en el fenómeno, y no altera el resultado de las medidas que hemos efectuado.

(*) Un método de medida de conductividades, capaz de competir ventajosamente con el de Kolrausch, por su mayor sencillez, puede derivarse del método oscilográfico que hemos desarrollado, sustituyendo el oscilógrafo por un tubo de rayos electrónicos (ojo mágico). Actualmente trabajamos en este sentido.

La resistencia del electrolito durante el impulso.—Hemos visto que la resistencia inicial de un electrolito es prácticamente la misma que la medida por el método de Kolrausch, dentro de la sensibilidad del método.

Queda por determinar si la resistencia varía en una cantidad apreciable durante el impulso. Si así sucediese, el fenómeno que produce la desviación lenta tendría que atribuirse, en parte o totalmente, a un incremento paulatino de la resistencia óhmica del electrolito, en vez de a una f.c.e.m. en los electrodos, como hemos supuesto anteriormente.

A fin de aclarar la naturaleza del fenómeno que produce la desviación lenta, hemos hecho los experimentos que a continuación describimos.

Se monta el puente, de un modo análogo a como se hizo en los experimentos de medida de resistencias ya descritos, pero con la variante de que el oscilógrafo no se conecta en el lugar adecuado, sino que se deriva de la rama BC (figuras 3 y 4).

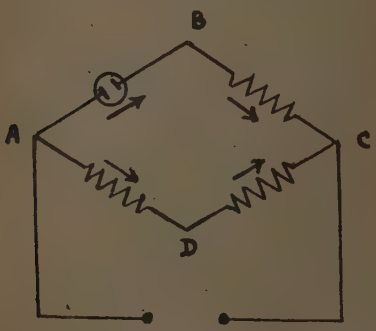


Figura 3

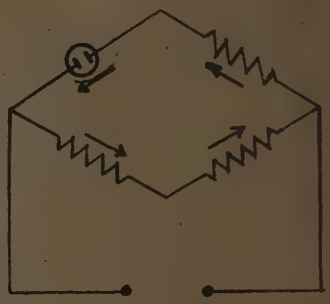


Figura 4

En la figura 3 se señalan con flechas los sentidos de circulación de las corrientes del impulso que atraviesan las cuatro ramas del puente. En la figura 4 van señalados, de la misma forma, los sentidos de las corrientes, que circularían por el puente, si nace una fuerza contra-electromotriz en la vasija de conductividades, al paso del impulso.

Por el contrario, si esta f.c.e.m. no existe, y el fenómeno que produce la desviación lenta es debido al crecimiento de la resistencia, la corriente tendrá en todo momento las direcciones señaladas en la figura 3.

Puesto el oscilógrafo en la rama BC del puente, al comunicar el impulso, se desviará en una dirección única, y volverá al punto cero, sin producirse desviación en sentido contrario, cuando ninguna f.c.e.m. aparece como consecuencia de dicho impulso. Ahora bien, si existe realmente una f.c.e.m. se producirá desviación en ambos sentidos. La desviación que se produce puede calcularse cuantitativamente, y resulta ser, cuando las cuatro ramas del puente son iguales, la cuarta parte de la desviación que produce el fenómeno lento con el puente equilibrado y el oscilógrafo en la posición correcta.

Los experimentos que hemos hecho en este sentido, con diversos electrolitos y electrodos, muestran que existe la desviación de reacción al impulso, pero la cuantía de ésta es ligeramente menor que la calculada.

Así se demuestra que el fenómeno de desviación lenta es fundamentalmente debido a una f.c.e.m. de polarización. Sin embargo, no queda descartada la presencia simultánea de un proceso de crecimiento de la resistencia óhmica. Este último fenómeno puede explicar la diferencia cuantitativa observada ; pero simplemente también puede explicarse esta diferencia por la perturbación que se produce debido a la gran caída óhmica en la rama BC (el «spot» del oscilógrafo se sale fuera de la pantalla). La ligera inercia del oscilógrafo impediría entonces que la desviación de reacción alcanzase su valor.

Como el resultado de estos experimentos no es concluyente, hicimos otros en las siguientes condiciones :

Se comunica un impulso de modo que la tensión que lo crea se conserva constante durante toda la duración del mismo. Para ello usamos un interruptor giratorio, movido por un tambor, que conecta periódicamente el puente con una tensión constante durante un intervalo pequeño de tiempo.

La figura 5 representa el esquema del montaje, y en ella I es un interruptor que, al cerrarse, durante unos instantes permite comunicar al puente una serie sucesiva de impulsos de las características que hemos señalado.

La fotografía núm. 3 está tomada con una vasija de conductividades de electrodos de platino platinados, que contiene ClK 0,1 N, y cuya resistencia medida, tanto por el método de Kolrausch como con el oscilógrafo, es de 253 ohmios ($\varepsilon < 1\,\Omega$). En el puente se po-

nen resistencias de 10,10 y 257 ohmios. La tensión constante para el impulso es de 80 voltios.

En la foto núm. 3 pueden observarse dos impulsos sucesivos. Los saltos A y A', son debidos a la diferencia de caída óhmica que produce el impulso en la resistencia del puente y del electrolito al comienzo de cada uno de la serie. Los saltos B y B' son debidos a la diferencia de caídas óhmicas en las resistencias del electrolito y del puente al final de cada impulso.

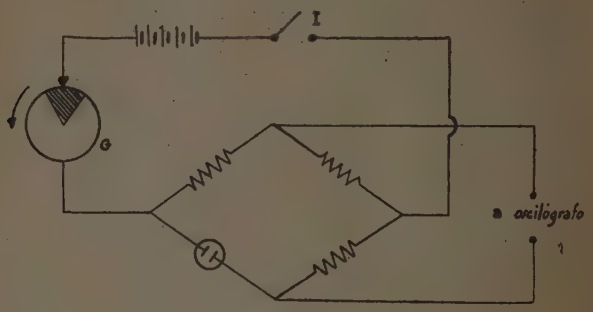


Figura 5

La fotografía muestra claramente que todos los saltos son sensiblemente iguales (teniendo en cuenta la escala no lineal del oscilógrafo), a pesar de que, en las condiciones del experimento, una variación de 1 ohmio en la resistencia sería observada con toda seguridad, ya que la desviación completa corresponde a la diferencia de 4 ohmios que existe entre las resistencias del electrolito y del puente.

Este experimento es concluyente al mostrarnos, de una forma evidente, que la resistencia de un electrolito no se altera ni durante el transcurso del impulso ni después de una corta serie de ellos.

Parece, por tanto, descartada toda influencia por variación de resistencia óhmica en el fenómeno de reacción al paso de un impulso por un electrolito y, por consiguiente, el fenómeno debe atribuirse exclusivamente a una f.c.e.m. que nace en los electrodos.

Explicación del fenómeno denominado «incremento inicial de resistencia».—Por lo expuesto se ve que el fenómeno denominado «incremento inicial de resistencia», que aparece cuando se mide

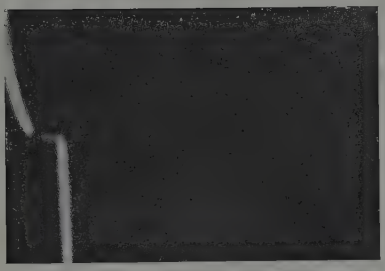


Foto 1

Con 100 ohmios más en el puente.

Foto 2

Con 100 ohmios menos en el puente

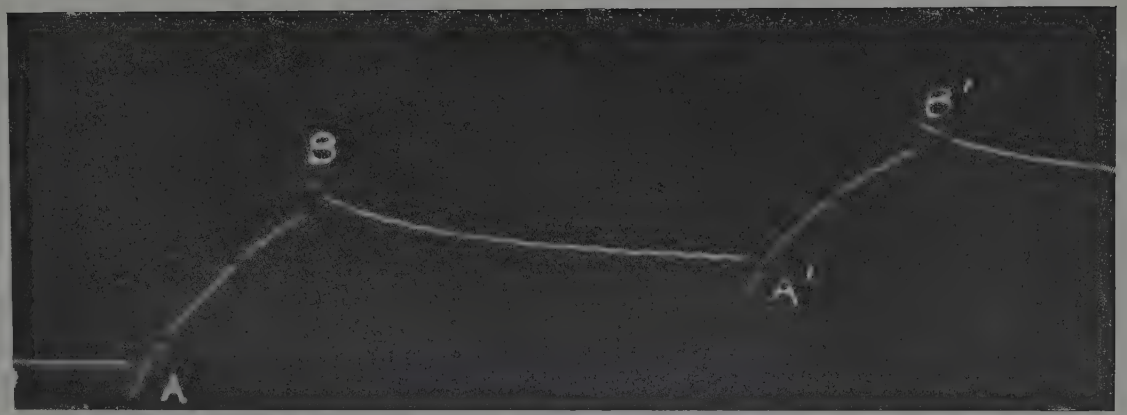


Foto 3

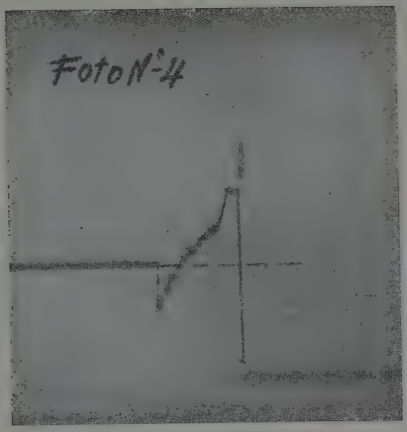


Foto N°4

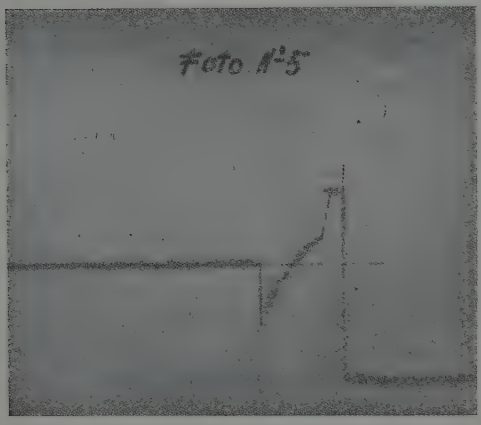


Foto N°5

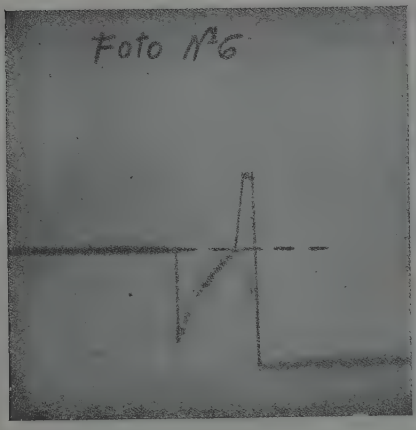


Foto N°6

según la técnica descrita en los trabajos citados, debe tener origen en la polarización de los electrodos.

Sabemos que, cuando la resistencia del puente es mayor que la del electrolito, se produce una desviación debida al impulso y, posteriormente, otra en sentido contrario, que es originada por la polarización. Entonces, debe existir una resistencia mayor que la del del electrolito que, colocada en el puente, haga que la desviación en un sentido sea igual a la de sentido contrario (el tiempo total del fenómeno está limitado por el principio del impulso y el instante en que el «relais» desconecta el aparato de medida) (2). Cuando así sucede, el galvanómetro no se desviará, ya que por ser muy pequeño el tiempo de duración del impulso, y consistir éste en dos iguales de sentidos contrarios, su inercia no le permitirá entrar en movimiento.

Para comprobar esta explicación hemos hecho la siguiente experiencia:

Se mide la resistencia de un electrolito frente a un impulso, utilizando el galvanómetro. Se mantiene esta resistencia en el puente y se fotografía el impulso en condiciones idénticas, pero sustituyendo el galvanómetro por el oscilógrafo.

La experiencia se hizo con ClK 0,1 N, en una vasija de conductividades de electrodos de platino platinados, encontrándose que la resistencia del puente, para la cual el galvanómetro no se desviaba, era de 310 ohmios con un error menor de 5 ohmios.

Las fotos números 4, 5 y 6 se han hecho poniendo 305, 310 y 315 ohmios en el puente.

En la foto núm. 4 se ve que el área del lado izquierdo de la línea cero es inferior de la del lado derecho.

Lo contrario sucede en la foto núm. 6. En la foto núm. 5 se observa que ambas áreas son sensiblemente iguales. Como las superficies de estas áreas son proporcionales a los impulsos, es evidente que los que recibe el galvanómetro en los casos correspondientes a las fotos números 4 y 6 no se compensan, produciéndose desviaciones en ambos casos, tal y como sucede realmente. En el caso correspondiente a la foto núm. 5, ambos impulsos son sensiblemente iguales y no se producirá desviación.

El experimento confirma plenamente la explicación que hemos propuesto.

Significado físico del incremento inicial de resistencia.—Las ideas que exponemos en este apartado no tienen un carácter definitivo, pues se fundan en un trabajo, que actualmente estamos realizando, sobre cómo se forma la polarización ; sin embargo, queremos aventurar una hipótesis que nos dé el sentido físico del incremento inicial de resistencia, sentido que se vislumbra en las relaciones encontradas por Gómez Herrera entre la constitución de los electrolitos y el impulso inicial de resistencia.

El estado actual de nuestros estudios sobre polarización nos permite afirmar que ésta tiene lugar según la ley representada por la ecuación :

$$V = V_0 (1 - e^{-Kit})$$

En donde V es la polarización que existe en el instante t, V_0 es la polarización máxima para la densidad de corriente i, y K es una constante que depende del electrolito y de los electrodos.

Las magnitudes K y V_0 son típicas de la polarización.

La magnitud V_0 no es constante, sino que es una función, que aún no hemos determinado, de la densidad de corriente. Sin embargo, para pequeñas variaciones de la densidad de corriente V_0 permanece prácticamente constante.

Si estas leyes, que hemos encontrado en el estudio de la polarización de varios electrolitos, son generales (cosa que aún no podemos afirmar por no disponer de suficiente material experimental), el sentido físico del crecimiento inicial de resistencia es el siguiente :

El incremento inicial de resistencia debe ser una magnitud proporcional a la velocidad inicial de polarización, cuando la medida del incremento se efectúa en condiciones análogas y el tiempo de duración del impulso es muy pequeño. En efecto : En la figura núm. 6 se representa el fenómeno que da lugar al incremento inicial de resistencia, según se observa en el oscilógrafo de rayos catódicos, suponiendo que el «relais» suprime la conexión del aparato de medida antes de que termine el impulso.

Si el tiempo CD es muy pequeño, la curva que representa la formación de la polarización es prácticamente una recta AB, tangente a la curva en el punto A.

En la figura se ve:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=0} = KV_0 i$$

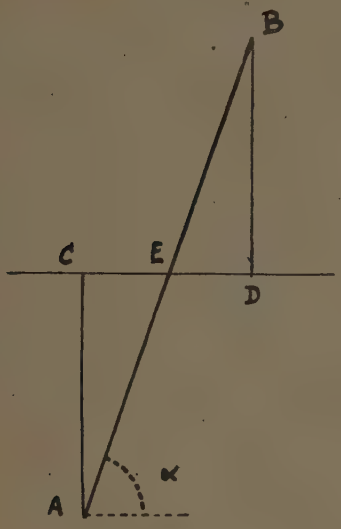


Figura 6

Pero $\Delta R = K' . AC$, y como $AC = CE . \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{2} t . \operatorname{tg} \alpha$ (t = intervalo del impulso).

Se tiene:

$$\Delta R = K' . \frac{1}{2} t . K . V_0 . i$$

Cuando se efectúan las medidas con igual densidad de corriente, igual superficie de electrodos, y mismo tiempo de intervalo, el incremento inicial de resistencia será: $\Delta R = \text{const.} K . V_0$ y será proporcional a las magnitudes típicas de la polarización K y V_0, tal y como habíamos indicado.

CONCLUSIONES

1.ª La resistencia óhmica de un electrolito no se altera al paso de la corriente producida por un pequeño impulso de tensión, teniendo el mismo valor antes, durante y después del paso del impulso. El valor de esta resistencia es sensiblemente igual al obtenido por el método de Kolrausch.

2.ª El fenómeno denominado «incremento inicial de resistencia» tiene su origen en la polarización que se produce en los electrodos al paso de la corriente. Representa, cuando se mide cumpliendo determinados requisitos, una magnitud proporcional a la velocidad inicial de polarización. Ello explica las relaciones encontradas entre aquella magnitud y la constitución del electrolito.

Durante la realización de este trabajo hemos estado en íntimo contacto con nuestro compañero, señor Gómez Herrera. Sus sugerencias nos han sido de mucha utilidad y gracias a su ayuda hemos conseguido repetir exactamente las condiciones experimentales, en que anteriormente se había trabajado, en los experimentos de tipo comparativo que hemos descrito.

Laboratorio de Física de la Universidad de Sevilla.
Instituto «Gregorio Rocasolano» del C. S. de I. C.
Noviembre de 1947.

BIBLIOGRAFIA

(1) *L. Brú y C. Gómez Herrera.*—Estos ANALES. 723, 42, 1946.
(2) *C. Gómez Herrera.*—Estos ANALES. 1111, 42, 1946.
(3) *Newbery.*—Trans. Far. Soc. 43, 127, 1947.
(4) *Guelke, Besseling, Newbery y Semmenlink.*—Trans. Far. Soc. 43, 123, 1947.

2. ELECTROQUIMICA DE LOS CONDUCTORES DE NUCLEO. II,

por C. Gómez Herrera y Vicente Hernández Montis.

SUMMARY

A systematical study of the variation of the an-electrotone plotted against the distance to the anode, has been made, employing for the purpose chloride solutions of different concentrations, as electrolytes and a copper wire as core.

INTRODUCCION

Continuando las experiencias citadas en una comunicación anterior (1), en la que se ha dado cuenta de la influencia que sobre los llamados potenciales electrotónicos (2) ejercen ciertos factores físicos y químicos, se ha procedido a la determinación de los valores de dichos potenciales a diferentes distancias de los electrodos polarizantes.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales empleados y su preparación.—Como núcleo metálico se ha utilizado en todas las determinaciones un alambre de cobre, cuya superficie se limpiaba y pulimentaba perfectamente antes de cada experiencia. Este alambre se introducía en un tubo de vidrio de 1,7 cm. de diámetro, provisto de tubuladuras laterales.

Los electrodos polarizantes eran dos láminas de platino, entre las que se establecía, mediante una batería de acumuladores, una tensión que variaba entre 8 y 24 voltios, según los casos.

Para medir el potencial electrotónico se emplearon dos alambres de platino liso (electrodos sonda). Con el fin de poder realizar medidas a diferentes distancias del electrodo polarizante, se adaptó al tubo de vidrio citado anteriormente, otro con una serie de pequeños orificios a distancias iguales a 5 cm. Por medio de dichos orificios se introducían los electrodos sonda en la solución a ensayar.

Circuito.—El esquema del montaje utilizado es el de la figura 1.

En el circuito de los electrodos polarizantes se intercalan en serie dos resistencias variables a fin de poder cambiar la intensidad de la corriente utilizada.

---

(1) *L. Brú y C. Gómez Herrera.*—Anales de Física y Química, t. XLIII, 419, 169, 1947.

(2) *Bogue y Rosenberg.*—J. Physiol. 82, 353, 1934.

El voltímetro destinado a medir la diferencia de potencial electrotónica está constituído por un galvanómetro de espejo muy sensible de la casa «Leybold's Nachfolger», conectado en serie con una resistencia de 100.000 ohmios desprovista de autoinducción.

El shunt S de la figura permite regular la intensidad que atraviesa el galvanómetro.

Técnica de las medidas.—El tubo se llenaba con la solución a ensayar, de manera que ocupase por completo la parte de los orificios.

Para poder comparar las medidas realizadas con soluciones de distinta concentración, se mantuvo la intensidad de la corriente constantemente igual a 100 mA. en todas las experiencias. Uno de los electrodos sonda se colocó fijo

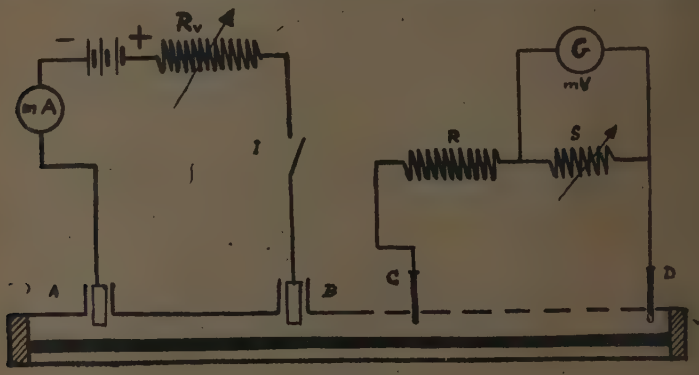


Figura 1

a una distancia de 49 cm. del electrodo polarizante. El potencial en ese punto es prácticamente igual a cero. El otro electrodo se iba introduciendo en cada uno de los orificios, midiéndose así el potencial a distancias diferentes.

Con objeto de mantener constante la densidad de corriente, los electrodos polarizantes se sumergieron hasta la misma altura en todos los casos. La superficie de cada uno, dentro de la solución, era de unos 2 cm^2.

Al cerrarse el circuito de la batería de acumuladores, se observaba, para cada punto, el valor del potencial electrotónico. Este aumenta rápidamente, llega a un máximo, para decrecer luego hasta alcanzar un valor estacionario. Los valores que se dan más adelante son los correspondientes a los máximos observados.

Puesto que las soluciones con que hemos trabajado han sido todas de cloruros y éstos no presentan cat-electrotono, nos hemos limitado en todas las experiencias a la medida del potencial an-electrotónico.

Soluciones empleadas.—Se ha trabajado con soluciones acuosas de KCl, $CaCl_2$ y $AlCl_3$, preparándose cinco soluciones de cada una de estas sales, de diferente concentración.

Las soluciones de KCl se hicieron pesando exactamente la cantidad necesaria para cada concentración.

Las de $CaCl_2$ y $AlCl_3$ se valoraron gravimétricamente: las primeras, pesando el Ca al estado de CaO. Las de $AlCl_3$, por precipitación del Al^{+++} al estado de $Al(OH)_3$ y pesada del óxido Al_2O_3 formado del hidróxido por calcinación.

En todos los casos se emplearon productos puros, Merck.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación damos los valores del potencial an-electrotónico obtenidos para cada solución. La distancia entre el electrodo móvil y el fijo se ha variado desde 40 cm. hasta 5 cm., por saltos de 5 cm.

Soluciones de KCl

Solución 1,00 N.		Solución 0,50 N.		Solución 0,25 N.	
Distancia cm.	Potencial mV.	Distancia cm.	Potencial mV.	Distancia cm.	Potencial mV.
13	23,0	14	28,0	14	26,0
18	16,0	19	11,0	19	18,5
23	11,0	24	6,0	24	11,5
28	7,0	29	2,5	29	8,5
33	4,0	34	1,5	34	5,0
38	2,5	39	1,0	39	3,0
43	1,5	44	0,5	44	2,0
48	0,5	49	0,5	49	1,0

Solución 0,10 N.		Solución 0,05 N.	
Distancia cm.	Potencial mV.	Distancia cm.	Potencial mV.
14	19,0	14	11,5
19	12,0	19	8,0
24	8,0	24	5,0
29	5,5	29	4,0
34	4,0	34	3,0
39	2,0	39	2,5
44	1,5	44	1,0
49	0,5	49	0,4

Soluciones de $CaCl_2$

Solución 0,48 N.		Solución 0,24 N.		Solución 0,12 N.	
Distancia cm.	Potencial mV.	Distancia cm.	Potencial mV.	Distancia cm.	Potencial mV.
13	30,0	14	12,0	13	22,0
18	19,5	19	10,0	18	12,0
23	11,0	24	6,0	23	7,0
28	6,0	29	4,0	28	4,0
33	3,5	34	2,0	33	2,0
38	2,0	39	1,3	38	1,0
43	1,0	44	0,5	43	0,7
48	0,5	49	0,5	48	0,3

Solución 0,04 N.		Solución 0,02 N.	
Distancia cm.	Potencial mV.	Distancia cm.	Potencial mV.
13	7,5	13	5,7
18	4,0	18	4,0
23	2,0	23	2,2
28	1,6	28	1,4
33	0,7	33	1,0
38	0,5	38	0,7
43	0,4	43	0,5
48	0,2	48	0,3

Soluciones de $AlCl_3$

Solución 1,05 N.		Solución 0,54 N.		Solución 0,27 N.	
Distancia cm.	Potencial mV.	Distancia cm.	Potencial mV.	Distancia cm.	Potencial mV.
13	56,5	13	37,0	13	30,5
18	48,0	18	27,0	18	18,5
23	27,5	23	18,5	23	10,5
28	20,5	28	11,0	28	6,0
33	13,0	33	6,5	33	4,5
38	9,0	38	4,0	38	2,5
43	4,5	43	2,0	43	1,3
48	1,8	48	1,0	48	0,5

Solución 0,11 N.		Solución 0,06 N.	
Distancia cm.	Potencial mV.	Distancia cm.	Potencial mV.
13	15,5	13	12,0
18	8,0	18	4,5
23	5,0	23	2,5
28	3,0	28	2,0
33	2,0	33	1,5
38	1,5	38	1,0
43	0,8	43	0,5
48	0,5	48	0,0

Todos los valores de potenciales que se han dado corresponden al an-electrotono. Se ve claramente cómo—exceptuando algunos—los potenciales van disminuyendo al hacerse menor la concentración del electrólito.

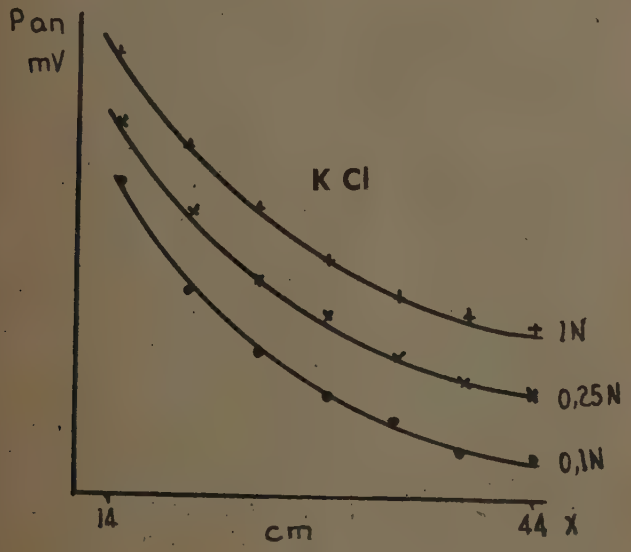


Figura 2

Las gráficas correspondientes a los datos anteriores (figuras 2 a 5) nos indican que la disminución del potencial an-electrotónico, según crece la distancia al ánodo, es del mismo tipo exponencial para las tres clases de soluciones.

Fenómenos electrolíticos.—En todas las soluciones ha habido un desprendimiento abundante de burbujas de hidrógeno en la zona del alambre de cobre

situada debajo y en las inmediaciones del ánodo de platino. Dicha región tomaba en la mayoría de los casos un color rojizo. Sin embargo, en algunas so-

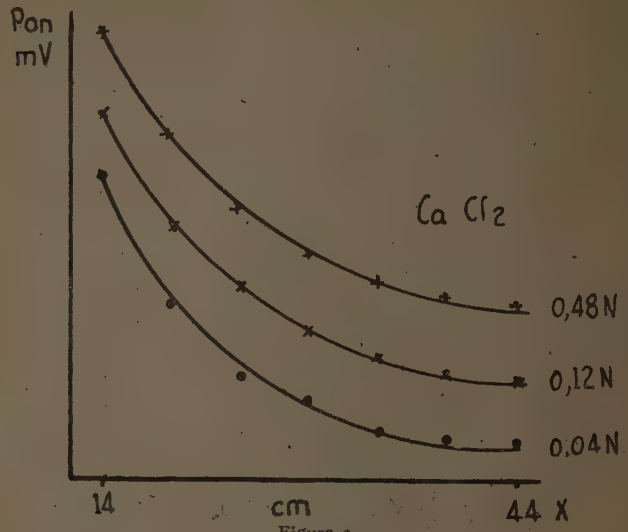


Figura 3

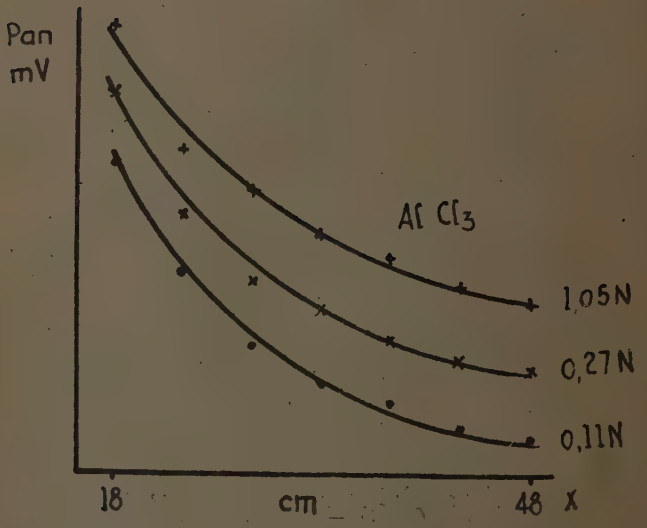


Figura 4

luciones—las de mayor concentración—de $CaCl_2$ y $AlCl_3$ se recubría esta parte del alambre de una capa negra (CuO).

La zona del núcleo, próxima al cátodo de platino, se recubría de capas de coloración y comportamiento diferentes según las soluciones (de color amarillento en las de KCl, y verde claro en las de $CaCl_2$). Se formaban también precipitados en sus proximidades (de color amarillo para el KCl).

En las soluciones de $CaCl_2$ se producía un enturbiamiento lechoso debido al $Ca(OH)_2$. Incluso el cátodo de platino se recubría en parte de una capa blanca.

Cuando la sal era $AlCl_3$, precipitaba $Al(OH)_3$ en dicha región. El cátodo polarizante y la parte del alambre de cobre bajo el ánodo se recubrían de una

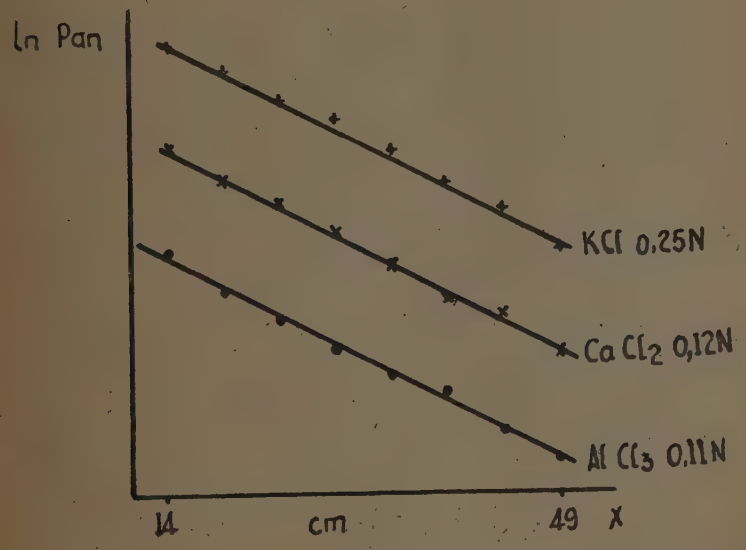


Figura 5

capa esponjosa de color marrón, que se disolvía al cesar el paso de la corriente.

Interpretación de los resultados obtenidos.—Estos resultados están de completo acuerdo con la interpretación dada en la comunicación anterior, en la que la función que relaciona el potencial electrotónico con la distancia era de la forma:

$$E_{x_A} = E_0 \, e^{-kx_A}$$

Cuando decrece la concentración del electrólito se hace mayor la resistencia de la solución al paso de la corriente. Puesto que ésta tiende a circular por las líneas de mínima resistencia, aumentará con la dilución el número

de iones que atraviesan las interfases entre la solución y el núcleo, al ir disminuyendo su resistencia en relación con la del electrólito. Por consiguiente, el potencial electrotónico tomará valores más pequeños en las soluciones diluídas, según hemos observado.

CONCLUSIONES

1.ª La variación relativa del llamado potencial an-electrotónico es una función lineal decreciente de la distancia al ánodo.

2.ª En dichos conductores de núcleo, el potencial electrotónico disminuye con la concentración.

Laboratorio de Física de la Universidad de Sevilla.
Instituto «A. de Gregorio Rocasolano» del C.S.I.C.

Noviembre de 1947.

3. ANALISIS ESPECTRAL CRONOMETRICO. VELOCIDADES DE REACCION CON INFRARROJO Y RAMAN, *por* J. M. González Barredo

SUMMARY

A new method of spectral analysis is given. It consists in determinating the time a band takes in disappearing from the spectrum, when a constant speed reactive is added to the problem. In a volumetric analysis it is possible to eliminate the volume measures with this technique, substituing them by time measures, and in this way it becomes identified with the spectral analysis as both ways of analysis are then reduced to a chronometry. Is this way its errors are also reduced, reaching a precision that is analogous to the one that is obtained in gravimetry. To add the constant speed reactive, we show a method that eliminates the variations that are caused by changes of temperature in the outlet expenses of any vessel when the liquid speed is modified, Personal errors are also eliminated, as the measures are automatic. The proposed method is applied to the study of a few reactions and its application in kineticchemistry is described so as to study the reaction speed in isolated bonds, independently of the rest of the molecule in which they are found. The method is specially adequated for the study of free radicals and macromolecules.

INTRODUCCION

A pesar del extraordinario interés teórico de la teoría de velocidades absolutas de reacción, iniciada por Polanyi y Eyring en 1931 (1) y desarrollada en años posteriores (2), el estado actual de nuestros conocimientos hace que no pueda abordar, prácticamente, la determinación cuantitativa de energías de activación. Es de mayor importancia para proporcionar una consistente base teórica a la Cinetoquímica, pero la aplicación práctica de esta teoría parece servir sólo para sugerir ideas cualitativas (11); deducir conclusiones cuantitativas resulta extraordinariamente difícil, porque las aproximaciones a que hay que recurrir, para que los cálculos puedan llevarse a cabo, son del mismo orden de magnitud que las cantidades que se pretende determinar, por eso la teoría se convierte en un método semi-empírico. Esto es, especialmente, cierto cuando se trata de aplicarla al caso de reacciones con radicales libres, cuyo conocimiento resulta indispensable porque las reacciones desde el punto de vista cinetoquímico no son, generalmente, procesos sencillos, sino una serie de procesos elementales originados, frecuentemente, por átomos y radicales libres juntamente con los fenómenos de difusión (5).

Análogas dificultades ocurren también cuando se quieren estudiar con esta teoría reacciones en las que intervienen moléculas poliatómicas. En cambio, el avance de los métodos de análisis ha permitido resolver algunas de las más difíciles cuestiones en constitución molecular y en cinetoquímica, tales como, p. ej., si la energía de activación depende o no de la temperatura y si existe, por tanto, una entropía de activación originada por esta dependencia.

Por esto nos proponemos ahora dar un método de análisis utilizando cualquier parte del espectro electromagnético (incluso radiaciones de alta frecuencia, cuya aplicación discutiremos posteriormente) que puede ser especialmente útil en cinetoquímica para determinar energías de activación, porque puede aplicarse, con igual facilidad, tanto en el caso de radicales libres, como en el de moléculas poliatómicas, permitiendo, en este caso, el estudio de un determinado enlace con suficiente independencia del resto de la molécula.

Análisis espectral cronométrico con infrarrojo.—En un trabajo anterior, en colaboración con Schäfer (12), dimos un método para determinar el efecto Raman de moléculas que, como la del hidruro de germanio, no podían estudiarse por las técnicas clásicas. Así nos fué posible determinar por teoría de grupos la estructura de esta molécula y completar los resultados a que se llegó por espectro infrarrojo. Simultáneamente, en colaboración con Goubeau (6), dimos también un procedimiento para interpretar el espectro de algunos tipos de moléculas demasiado complejas que no podían resolverse por teoría de grupos y aplicamos el método propuesto a la interpretación del espectro de las hidracinas. Problema básico de los citados trabajos fué la medida de la intensidad de las rayas espectrales, pero en esto tuvimos que limitarnos a los métodos clásicos. Dada la extraordinaria precisión con que podemos medir el tiempo, nos proponemos ahora reducir la medida de la intensidad de las rayas, es decir, el análisis espectral, a una cronometría o cronografía, determinando automáticamente el tiempo que tarda en desaparecer una raya del espectro cuando se añade al problema un reactivo a velocidad constante. Para esto seguiremos un criterio análogo al dado por nosotros anteriormente (7) con el fin de reducir todas las medidas experimentales necesarias en la determinación de energías de activación a una cronografía.

El método puede tener interés tanto en el estudio de estructuras

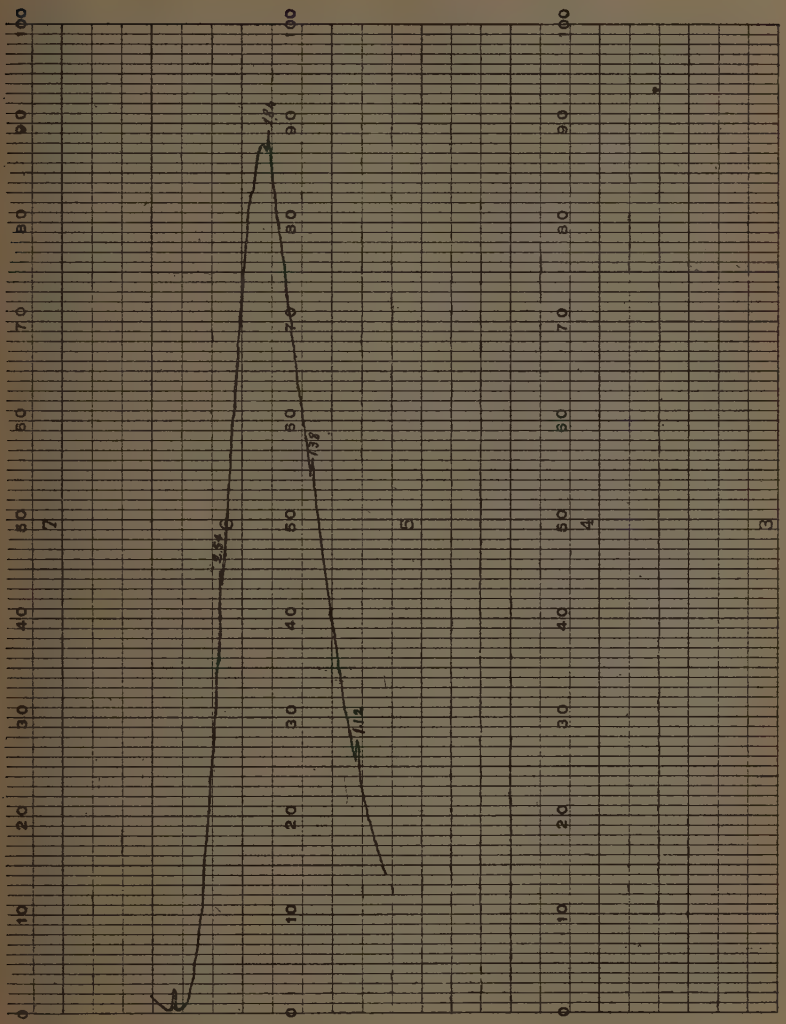


Figura 1

Tanto por ciento de transmisión absoluta del alcohol alílico en función de la longitud de onda

moleculares como en la determinación de energías de activación por espectro infrarrojo y Raman. En un trabajo que aparecerá posteriormente aplicaremos este procedimiento a fin de determinar si en la reacción del deuterio con los hidruros de boro la sustitución del hidrógeno por el deuterio tiene lugar con arreglo a una distribución estadística o no, es decir, si puede atribuírsele a la molécula de B_2H_6 una constitución análoga a la del etano o, por el contrario, debe suponerse la existencia de puentes de hidrógeno.

Como ejemplo de reacciones en solución estudiaremos ahora la reacción del alcohol alílico con el bromo. Como la técnica del efecto Raman no está aún tan desarrollada como la del infrarrojo, para conseguir un registro automático, aplicamos primero el método propuesto al estudio de reacciones con infrarrojo, ultravioleta y luz visible, y los resultados obtenidos en estos casos facilitarán su aplicación al Raman cuando esta clase de análisis se desarrolle convenientemente.

Con infrarrojo estudiamos la reacción del doble enlace del alcohol alílico con el bromo, registrando automáticamente las variaciones de corriente continua producida sobre un par termoeléctrico por la radiación infrarroja que atraviesa la solución de alcohol alílico, cuya intensidad varía en función del tiempo de adición de bromo a velocidad constante. Para esto amplificamos la corriente continua producida por el par transformándola previamente en alterna mediante un registrador Brown (*).

Tanto el alcohol alílico como el bromo se emplearon disueltos en tetracloruro de carbono, en soluciones 1 y un 1/5 m., respectivamente. La reacción se realizó a 25° C, y en cuanto se añadió al alcohol alílico una cantidad de bromo superior a la necesaria para alcanzar el punto de equivalencia, se produjo una bruscá disminución de la radiación infrarroja transmitida, que se refleja en un cambio rápido de la intensidad de corriente registrada sobre la gráfica.

Antes de comenzar la valoración se determinaron los valores absolutos de transmisión de la solución de alcohol alílico correspondientes a las distintas longitudes de onda (no el tanto por cien-

(*) Este método fué propuesto con motivo de una conferencia dada en el Institute D. Th. de Cincinnati. Después de la conferencia, el Profesor Wells puso a nuestra disposición el espectrógrafo Beckman con que fueron obtenidos los datos experimentales, por lo que quedamos muy reconocidos.

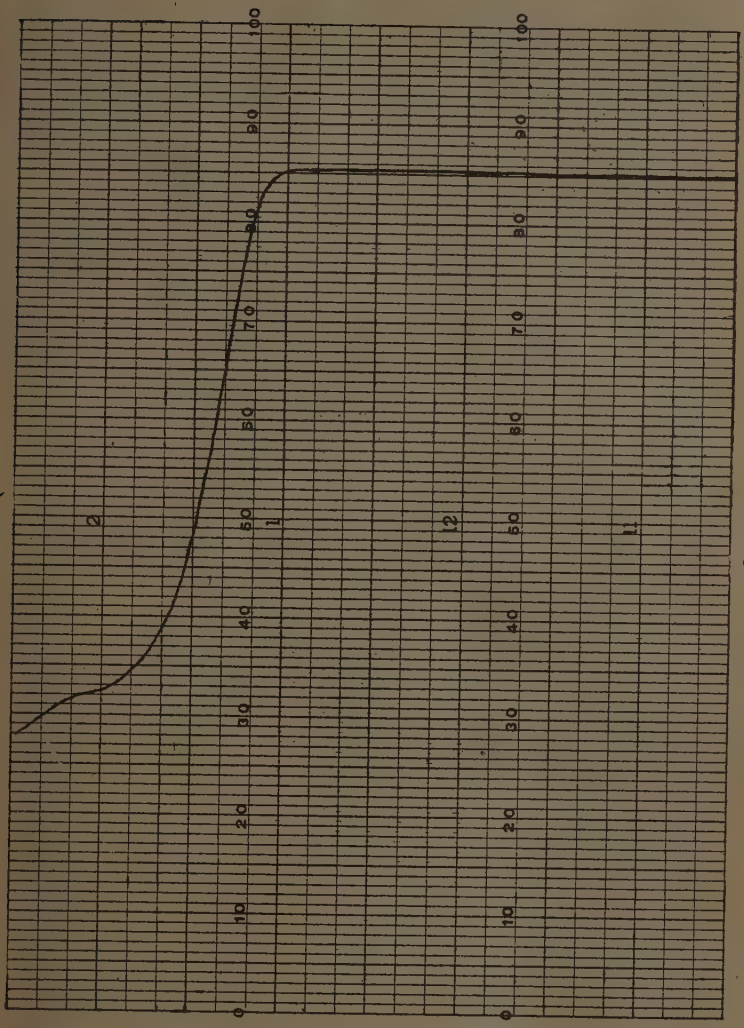


Figura 2
Variación del poder de transmisión del doble enlace del alcohol alílico al reaccionar con el bromo.

to de transmisión relativa) y se obtuvo la curva de la figura 1, que demuestra que el máximo de transmisión corresponde aproximadamente a la longitud de onda 1,84 μ.

Este máximo se utilizó para la valoración, haciendo pasar luz de 1,84 μ por la solución de alcohol alílico y determinando el tiempo que tarda en producirse un cambio brusco en la transmisión, reflejado por el correspondiente cambio en intensidad de la corriente que queda registrado en la gráfica, como se indica en la figura 2.

TECNICA EXPERIMENTAL

Para determinar la variación del poder de transmisión de la solución de alcohol alílico con la longitud de onda, se utilizó un espectrógrafo registrador Beckman que empleaba para la inscripción un aparato registrador Brown. Para limitarnos en el análisis a la radiación 1,84 μ se suprimió el movimiento de los prismas, una vez fijos en la posición correspondiente a esta radiación, y se empleó el mismo sistema de registro automático.

La mayor dificultad para la aplicación de la espectrografía con infrarrojo estriba en tener que emplear células de sal común y, naturalmente, éste fué también el mayor obstáculo con que tropezamos para aplicar nuestra técnica en este caso, y por eso fué necesario eliminarlas. La célula de reacción en una prueba preliminar se construyó utilizando lámina de acetato de celulosa de 0,05 cm. de espesor y de las siguientes dimensiones: $8{,}1 \times 1{,}3 \times 8{,}3$ cms.

Una vez ensayado el procedimiento, para eliminar los posibles ataques del acetato por el bromo se sustituyó esta célula por una construída con cristal de placas fotográficas de 0,17 cms. de grueso, paralelas una a la otra.

La transmisión del cristal de este espesor para la radiación de 1,84 μ era de 88 %, y para la célula vacía, de 50 %. La célula con alcohol alílico transmitía 42 % solamente. Como con este método no se miden más que valores absolutos de transmisión y no es necesario comparar las transmisiones con el aire, puede prescindirse del empleo de las células especiales de cloruro sódico, que es donde estriba la mayor dificultad de la técnica de infrarrojo.

Método seguido para añadir el reactivo a velocidad constante.—Para introducir los reactivos a velocidad conocida puede utilizarse un émbolo cuyo pistón esté movido por un motor controlado por el mismo motor que mide el tiempo. Para aplicaciones no tan exactas es suficiente utilizar el principio del frasco de Mariotte, a fin de conseguir una velocidad de flúido uniforme operando a temperatura constante. Este método es suficiente para obtener resultados mucho más precisos que los que se obtienen por los procedimientos volumétricos ordinarios. Cuando la temperatura no es constante, su efecto sobre la viscosidad del líquido puede producir errores considerables. Con el fin de reducir la influencia de la temperatura sobre el gasto de salida de cualquier recipiente, puede seguirse el siguiente procedimiento: Teniendo en cuenta que los cambios de temperatura influyen principalmente sobre el estrechamiento del extremo de salida, que es el que regula el gasto, sería necesa-

riorio poner un termostato precisamente en este extremo. Para evitar esto proponemos que el tubo de salida se prolongue hacia dentro del recipiente y colocar el estrechamiento que ha de regir el gasto en el extremo que está dentro de la masa del líquido, como se indica en la figura 3.

El método anteriormente propuesto para el análisis espectral puede generalizarse al estudio de velocidades de reacción mezclando instantáneamente los reactivos y registrando automáticamente el desarrollo de la reacción. Para los detalles experimentales, pueden verse las indicaciones dadas por nosotros en un trabajo anterior (8). En este caso, como se emplean radiaciones de

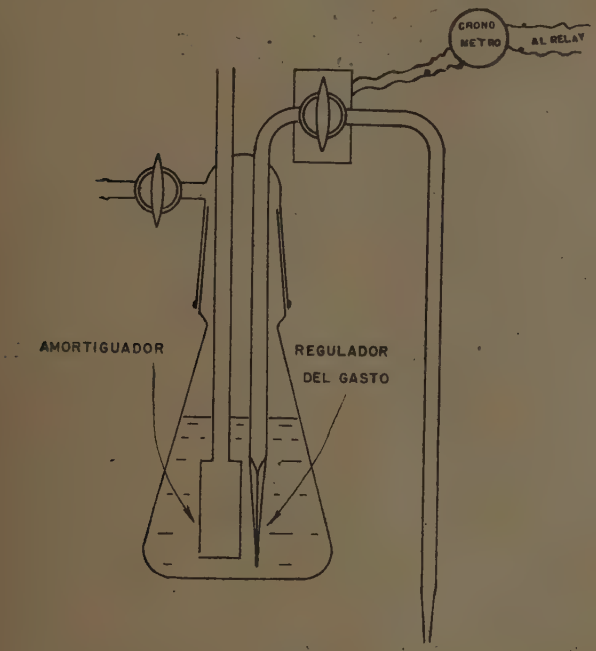


Figura 3
Bureta de gasto constante.

frecuencia determinada, puede seguirse la reacción de un determinado enlace o varios enlaces de la molécula simultáneamente, con relativa independencia del resto de la molécula, y determinar así las energías de activación de los enlaces aislados. Como el método no exige consideraciones respecto al tamaño y forma moleculares, puede utilizarse con igual facilidad en el caso de radicales libres o moléculas poliatómicas de especial interés en cinetoquímica. Los resultados obtenidos por este método podrán resolver problemas de constitución molecular. Concretamente, en el caso de la reacción entre el B_2H_6 y el deuterio, seguida por un procedimiento análogo al descrito, empleando cámara de gases en el espectrógrafo, puede decirse si la sustitución del hidró-

geno por el deuterio es estadística o no y, en definitiva, si debe atribuirse a este compuesto la estructura

Finalmente, el método antes propuesto para el estudio de velocidades de reacción puede generalizarse añadiendo los reactivos con un émbolo cuyo pistón se mueve con una velocidad que obedezca a una ley conocida. Si la velocidad de flujo y la de reacción son comparables, esto nos permitirá obtener valores experimentales de la integral correspondiente a la ecuación diferencial

$$\frac{dc}{dt} = kc^n f(t)$$

donde $f(t)$ representa la ley de variación de la velocidad del flúido. El retardo producido por la velocidad de flujo permitirá estudiar reacciones que no pueden seguirse directamente por ser demasiado rápidas.

Análisis cronométrico con luz visible y ultravioleta

Puede seguirse un procedimiento análogo al descrito anteriormente empleando radiación visible y ultravioleta, siempre que el problema a analizar y el reactivo tengan capacidad de transmisión diferente para ambas clases de radiación. El dispositivo utilizado puede verse en la figura 4.

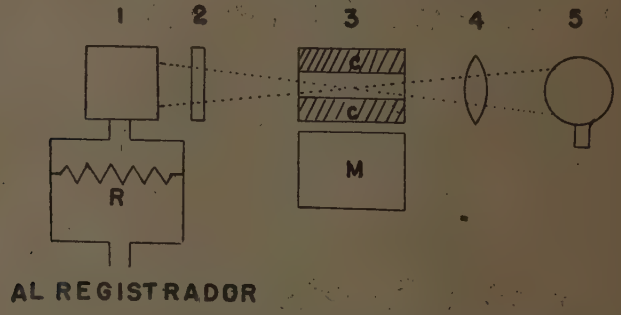


Figura 4

Dispositivo para el análisis espectral cronométrico: 1. Célula fotoeléctrica Weston, modelo 594, filtro viscor.—2. Filtro Corning 4 010.—3. Solución.—4. Lente.—5. Lámpara de proyección.—M. Agitador magnético.—R. Resistencia de 5.000 ohm.

Como ejemplos de esta clase de análisis se da la valoración de sulfato ferroso amónico con permanganato potásico. La luz procedente de una lámpara de incandescencia 5 de intensidad constante, se proyecta mediante la lente 4

a través del vaso que contiene la sal ferrosa, después a través del filtro 2 y, finalmente, se recoge sobre una célula fotoeléctrica Weston. Colocando cinta aislante, C, alrededor del vaso de reacción, como se ve en la figura, se eliminan las reflexiones de la luz que pudieran ser perjudiciales. La cinta inferior elimina las procedentes del agitador magnético, la superior las producidas por la superficie libre del líquido. Una vez colocado el agitador magnético, se añade el reactivo a velocidad constante, como se indicó antes. La

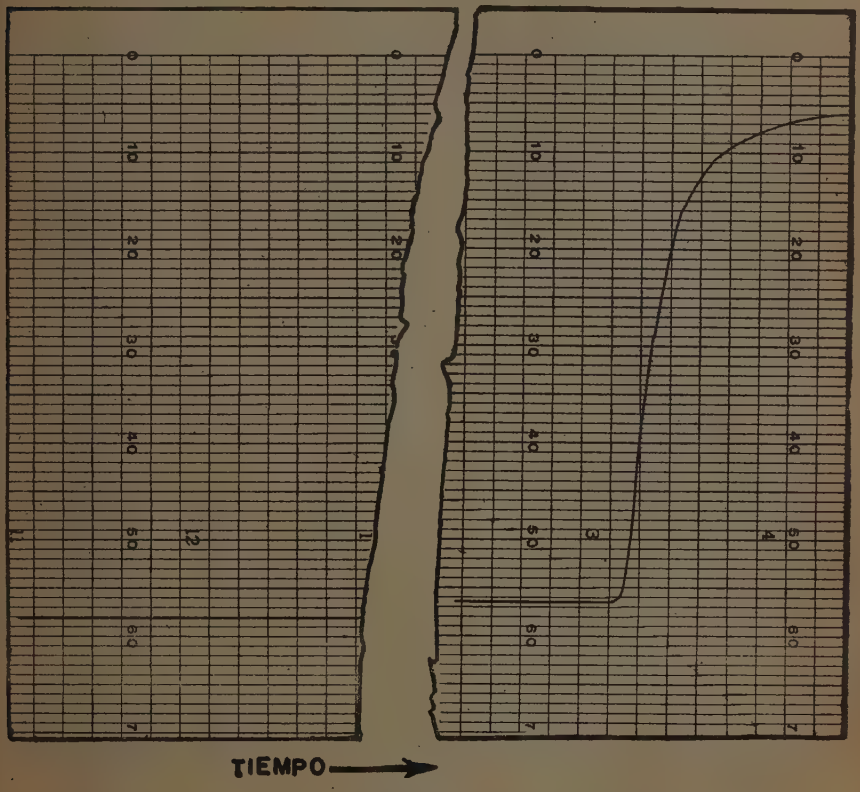


Figura 5
Reacción del sulfato ferroso-amónico con permanganato potásico.

corriente de la fotocélula produce una caída de potencial a través de la resistencia R que se registra con el potenciómetro Brown. En este caso, la primera aparición de exceso de permanganato produce un descenso brusco en la corriente de la célula fotoeléctrica, indicando el punto de equivalencia. Una curva típica puede verse en la figura 5.

La oxidación del ácido arsenioso con el bromato potásico es un ejemplo de valoración, en el que se demuestra cómo puede utilizarse la radiación ultra-

violeta para determinar el final de la reacción. En un medio ácido que contenga bromuro potásico, la adición de bromato en mayor cantidad de la necesaria para la oxidación del arsenito produce la liberación de bromo, que absorbe fuertemente las longitudes de onda próximas a 260 μ. Un arco de mercurio de baja presión, de los denominados germicidas, y una fotocélula de tántalo constituyen un dispositivo ideal para el estudio de esta reacción. El punto de equivalencia se pone de manifiesto por un rápido decrecimiento de la corriente de la fotocélula, como se indicó en el caso anterior.

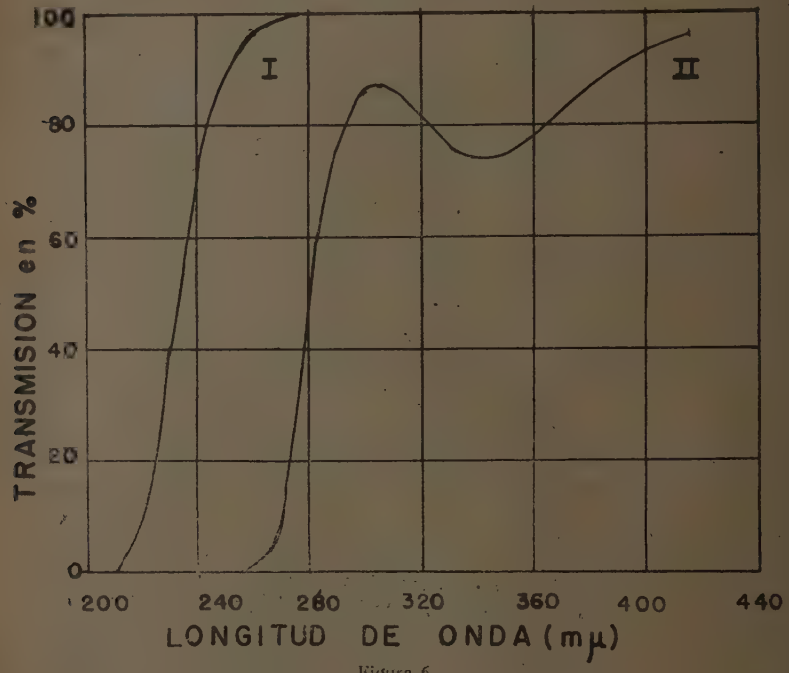


Figura 6

Curvas de transmisión del sistema arsenito-bromato, antes (I) y después (II) de alcanzar el punto de equivalencia.

Un estudio sistemático de las curvas de transmisión espectral en las soluciones empleadas en sistemas de oxidación-reducción y en acidimetrías, es recomendable. En los casos antes citados, las curvas de transmisión correspondientes a la solución antes y después de alcanzar el punto de equivalencia se dan en la figura 6.

La simple inspección de la simetría de las gráficas de valoración, muestra si la reacción es reversible o no. Los errores experimentales pueden reducirse extraordinariamente disminuyendo la velocidad de flujo del reactivo y aumentando la del papel registrador.

Por otra parte, puede aplicarse también la técnica descrita sin emplear aparato registrador, sustituyéndolo por un cronómetro, con resultados por lo

menos tan exactos como en los casos antes citados. Para esto utilizamos un espectroscopio con prisma de cuarzo y una fotocélula RCA, sensible a la luz visible y a la ultravioleta. Era posible mover la célula de tal manera que la luz incidente resultaba aproximadamente monocromática y podíamos seleccionar así longitudes de onda desde 2.000 a 8.000 Å. Como fuente de luz se utilizó un arco de mercurio de presión media. La corriente de la fotocélula fué amplificada mediante un relay para detener el cronómetro cuando se producía una variación brusca de la absorción de luz en la cubeta de reacción por alcanzarse el punto de equivalencia.

Análoga determinación realizamos en el caso de la reacción del alcohol alílico con el bromo, indicada antes, empleando longitud de onda de 3.650 Å y un vaso de reacción transparente a esta clase de radiación.

DISCUSION

Con los ejemplos citados se ve cómo puede aplicarse el espectro electromagnético al estudio de velocidades de reacción, valoraciones y constituciones moleculares, y cómo pueden eliminarse de las valoraciones ordinarias las medidas de volumen, que son su principal causa de error, sustituyéndolas por medidas automáticas de tiempo.

Así quedan unificadas las técnicas del análisis espectral y del volumétrico, porque se reducen ambas a una cronografía. Por otra parte, se sistematiza la busca de reactivos en análisis volumétrico, porque basta que el problema y el reactivo tengan distinta capacidad de transmisión para una radiación determinada. Se evita la limitación de los métodos galvánicos, que están generalmente restringidos a soluciones ionizadas y por esto son difíciles de aplicar en soluciones orgánicas en medios poco ionizantes.

Como caso particular, podría aplicarse la técnica descrita antes empleando radiaciones de alta frecuencia, ya que usando esta clase de radiaciones pueden producirse movimientos iónicos o dipolares. La producción de estos movimientos origina un cambio en la corriente del oscilador, que puede medirse fácilmente, pero para esto es necesario introducir el vaso de reacción dentro de la espiral del oscilador, y entonces el aumento de volumen en el vaso de reacción al añadir el reactivo produce, por sí solo, una variación en la corriente. Esta variación puede corregirse fácilmente en nuestro caso, ya que nosotros eliminamos los errores, porque no hacemos medidas directas de volumen. Sin embargo, no creemos necesario dar ninguna aplicación práctica de esta clase de radiación, porque las aplicaciones que pudiera tener son más limitadas que las de los métodos descritos y la técnica sería más complicada.

El método puede tener interés para estudiar moléculas sencillas aún no bien conocidas, como hicimos notar en un trabajo anterior (3). Recientemente, Pauling (10) insiste sobre este problema citando concretamente el caso de la molécula de ozono, a la que puede aplicarse la técnica descrita antes. Los resultados de esta aplicación aparecerán en un trabajo posterior. Sin embargo, quizá la mayor utilidad del método consista en el estudio de macromoléculas, porque permite seguir la reacción de uno o varios enlaces con independencia del resto de la molécula.

Agradecemos a los Dres. R. P. Teele, J. K. Taylor y C. A. Douglas la ayuda prestada en las experiencias con luz visible y ultravioleta.

National Bureau of Standards.
Washington D. C. Abril 1947.

BIBLIOGRAFIA

(1) *Polanyi y Eyring.*—Zeits. Physik. Chemie., *B, 12,* 279 (1931).
(2) *Glasstone, Laidler y Eyring.*—The Theory of Rate Processes. New York, 1941.
(3) *González Barredo.*—Mecánica Cuántica y Estr. Mol. Cursos Post-escolares Univ. Zaragoza, 1944.
(4) *González Barredo.*—An. Fís. y Quím., *33,* 844 (1935).
(5) *González Barredo.*—An. Fís. y Quím., *37,* 282 (1941); *37,* 274 (1941).
(6) *González Barredo y Goubeau.*—Z. anorg. u. allg. Chem., *251,* 2 (1943).
(7) *González Barredo y Senent.*—Naturwiss. H. 45/46, 5, 11 (1943).
(8) *González Barredo y Senent.*—An. Fís. y Quím., *40,* 250 (1944); *40,* 384, 184 (1944).
(9) *González Barredo y Taylor.*—Trans. Electrochem. Soc. (en prensa).
(10) *Pauling.*—The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, 1945.
(11) *Rice y Teller.*—J. Chem. Phys., *6,* 489 (1938).
(12) *Shäfer y González Barredo.*—An. Fís. y Quím., *39,* 297 (1943).

4. AMPEROGRAFIA, *por* J. M. González Barredo y John Keenan Taylor.

SUMMARY

Errors are in amperometry, eliminating its volume measures and making it automatic. The point corresponding to the polarisation change of the electrodes, which until now was determinated by extrapolation, is experimentally determinated; and in this way grafic constructions are avoided and personal errors eliminated. A method is shown for the study of the reactions on the electrodes, recording the variation of intensity with the time from one sixtieth of a second forward.

INTRODUCCION

En 1912 Fresenius, dirigido por Nernst (8) y por Eucken (1), determinó pequeñas concentraciones de iones hidrógeno y constantes de disociación utilizando un método de análisis propuesto por Nernst y Salomon en 1897 (9), basándose en trabajos anteriores de Helmholtz (5) sobre la polarización de electrodos de platino en soluciones exentas de gases.

Recientemente, Kolthoff (Minnesota Univ.) y Lingane (Harvard) propusieron el nombre de Amperometría para este método y llaman la atención sobre el hecho, históricamente interesante, de que estos trabajos hayan pasado tan desapercibidos a los investigadores hasta época muy reciente (6).

La Amperometría es más exacta que la Polarografía, pero tiene la desventaja, con relación a ésta, de no ser automática. Nos proponemos aumentar su exactitud eliminando en ella las medidas de volumen, que constituyeron la principal fuente de error con que tropezó Fresenius y los investigadores posteriores en sus determinaciones. Para esto reducimos todas las medidas experimentales a una sola medida automática de tiempo. Su exactitud aumenta así porque se eliminan todos los errores personales y porque el tiempo puede medirse con mucha más exactitud que el volumen. Para reducirla a una cronografía, añadimos el reactivo a una velocidad constante y con el fin de eliminar las variaciones que los cambios de temperatura ejercen sobre la velocidad de salida del líquido, al

modificar su viscosidad, emplearemos la misma técnica ya descrita en trabajos anteriores (2, 4). La intensidad de la corriente, a través de la célula, puede registrarse así de una manera continua cuando se aplica a los electrodos un potencial constante. De esta manera, el cambio de polarización de los electrodos correspondiente al punto de equivalencia queda marcado sobre la gráfica por un cambio brusco de dirección correspondiente al cambio de intensidad de la corriente.

Así evitamos las construcciones gráficas y extrapolaciones que era necesario realizar hasta ahora para encontrar el punto de variación de polarización, ya que dicho punto queda registrado automáticamente sobre el amperograma.

PARTE EXPERIMENTAL

En las determinaciones empleamos electrodos giratorios de platino con el fin de evitar los inconvenientes que presenta el electrodo de gotas en Polarografía. El electrodo giratorio tiene la ventaja de que la corriente de difusión alcanza un valor constante inmediatamente y este valor es mucho más grande que el que corresponde a las soluciones no agitadas a la misma concentración.

Como ilustración del método seguido damos la valoración de una solución 0,001 M de As_2O_3 con solución 0,00167 M de BrO_3K en ClH 1 N, conteniendo BrK 0,06 M. La corriente aplicada fué de 0,3 volts.

El sistema de electrodos consistió en un electrodo de calomelanos saturado y un microelectrodo de platino giratorio similar al descrito por Kolthoff y Harris (7). El punto de equivalencia queda registrado por un ángulo muy nítido en la gráfica, como puede verse en la figura 1.

La precisión del método puede aumentarse extraordinariamente disminuyendo la velocidad del reactivo y aumentando la velocidad del papel registrador.

Para registrar la intensidad de la corriente durante toda la reacción la transformamos en alterna, con el fin de amplificarla utilizando un registrador Brown de los llamados de gran velocidad.

En estas determinaciones se utilizó preferentemente el microelectrodo de platino, porque es particularmente adecuado para el estudio de reacciones de oxidación que son inaccesibles al electrodo de gotas de mercurio por su fácil oxidación. Es posible el empleo de microelectrodos de platino como ánodo hasta un potencial de +1,2 voltios con relación al electrodo normal de hidrógeno, mientras que el uso del electrodo de gotas de mercurio como ánodo no puede utilizarse más allá de un potencial de +0,4 voltios.

Cualquier tipo de polarógrafo puede emplearse en amperografía, manteniendo constante el potencial. Hemos utilizado polarógrafos con registro fotográ-

fico y con registro visible, obteniendo en ambos casos muy buenos resultados. Se puede evitar el registro gráfico mediante un cronómetro eléctrico que se pone en marcha al abrir la bureta de flúido constante y se detiene por un relay cuando cambia bruscamente la intensidad de la corriente al cambiar el

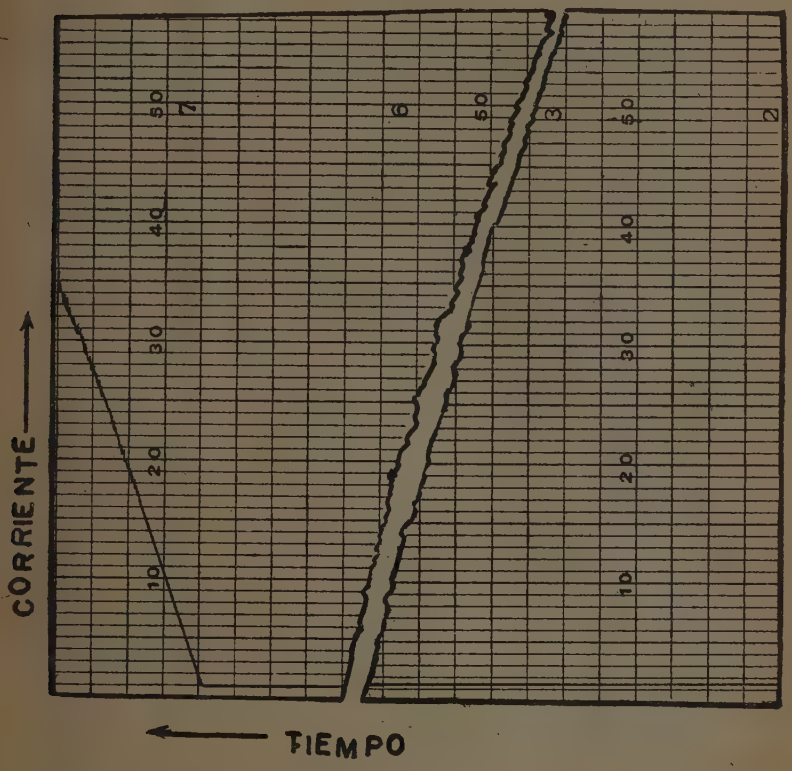


Figura 1

Amperograma de una solución de As_2O_3.

estado de polarización de los electrodos. El análisis espectral cronométrico descrito en una nota anterior (2) y la amperometría pueden realizarse simultáneamente sobre el mismo problema; un caso típico es la reacción del As_2O_3 antes descrita. La técnica descrita anteriormente puede aplicarse también a las conductometrías.

DISCUSION

El método se llama amperografía porque tanto la intensidad de la corriente como el punto de variación de polarización de los electrodos, correspondiente al punto de equivalencia, se registra de una manera continua. Una particular ventaja de la amperografía sobre la polarografía es que sus resultados son independientes de las características del capilar y su realización automática permitirá un estudio sistemático de los micro-electrodos de platino, que se hace cada día más indispensable.

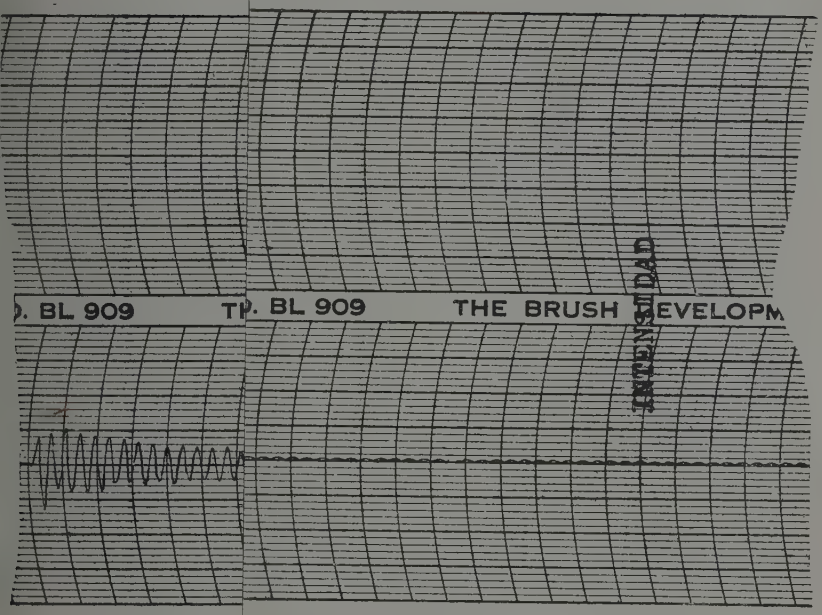
Es conveniente usar el electrodo giratorio de platino, como hemos descrito anteriormente, pero aun con electrodos de platino estáticos puede alcanzarse pronto un estado estacionario de la corriente.

Con el fin de estudiar la rapidez con que estos electrodos alcanzan una intensidad constante, hemos registrado la variación de intensidad debida a la reacción que se verifica en el electrodo en función del tiempo a partir de un sesentavo de segundo. En la figura 2 puede verse el registro automático obtenido. Cada vértice corresponde a un sesentavo de segundo.

Con esta clase de gráficas será posible estudiar sistemáticamente las reacciones sobre electrodos y encontrar ecuaciones que permitan aclarar las hipótesis que hasta ahora necesita introducir la teoría de velocidades absolutas de reacción para explicar los fenómenos de sobretensión en los electrodos. En el caso del micro-electrodo giratorio empleado por nosotros en Amperografía, la corriente se estabiliza mucho antes.

La gráfica de la figura 2 corresponde a la oxidación del ferrocianuro potásico 0,01 M en ClK 1 N, empleando un micro-electrodo estático de platino. Se le aplicó un voltaje de 0,7 V. con respecto al electrodo de calomelanos saturado y la variación de intensidad de corriente se registró convirtiéndola en alterna mediante un convertidor de 60 ciclos y amplificándola. Puede utilizarse con este fin una unidad Brush.

Como las gráficas intensidad/tiempo se obtienen sobre papel transparente, puede compararse una gráfica con la obtenida repitiendo la experiencia en las mismas condiciones y sobre el mismo


. BL 909
T. BL 909
THE BRUSH DEVELOPM
INSTRUMENT

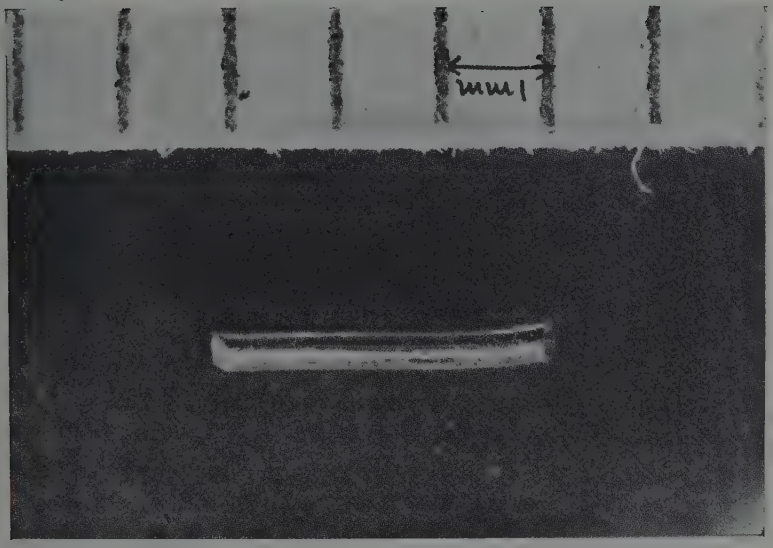


Figura 3

Microelectrodo con un aumento de 16 diámetros.

Figura 4

Microelectrodo de platino con un aumento de 33000 diámetros.

electrodo. Así se ve que no son superponibles y puede medirse la diferencia de velocidad con que disminuye la intensidad de una experiencia a la siguiente. Análogas gráficas pueden obtenerse con el oscilógrafo de rayos catódicos.

Un estudio sistemático de estas curvas, que se realizará posteriormente, permitirá encontrar su ecuación por el método propuesto por uno de nosotros (3) y determinar si el proceso está regido por reacción y difusión simultáneamente o por uno solo de estos fenómenos.

Es indispensable emplear el mismo electrodo para que las gráficas sean comparables, porque no es fácil determinar las dimensiones de la superficie a fin de comparar unos electrodos con otros. La figura 3 muestra el extremo del microelectrodo de platino empleado por nosotros, con un aumento de 16 diámetros. Con este aumento, las dimensiones parecen fácilmente medibles, pero el mismo electrodo observando con un aumento de 33000 en el microscopio electrónico muestra gran irregularidad superficial, como puede verse en la figura 4.

Agradecemos a M. Swerdlow Jr., N. B. S., la ayuda en la obtención de las microfotografías.

Para añadir el reactivo a velocidad constante puede utilizarse un émbolo cuyo pistón se mueva con velocidad uniforme, pero con el regulador utilizado por nosotros, ya descrito anteriormente (2), se eliminan los errores producidos por la falta de uniformidad en el diámetro del émbolo. Con nuestra técnica, los errores son del mismo orden que los que se obtienen por gravimetría.

National Bureau of Standards.

Washington D. C. Abril 1947.

BIBLIOGRAFIA

(1) *Eucken.*—Zeitschrf. f. physik. Chemie. *59*, 372 (1907).
(2) *González Barredo.*—An. Fís. y Quím., *44*, 1 (1948).
(3) *González Barredo.*—An. Fís. y Quím., *33*, 844 (1935).
(4) *González Barredo y Taylor, J. K.*—Trans. Electrochem. Soc. (en prensa).
(5) *Helmholtz.*—Gesammelte Abhandlungen I, S. 823 y 840.
(6) *Kolthoff y Lingane.*—Polarography, págs. 11 y 447. Intescience Publishers New York, 1941.
(7) *Kolthoff y Harris.*—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *18*, 161 (1946).
(8) *Nernst.*—Zeitschrf. f. physik. Chemie, *80*, 481 (1912).
(9) *Nernst y Salomon.*—Zeitschrf. f. physik. Chemie, *24*, 55 (1897); *25*, 365 (1898).

5. POTENCIOGRAFIA, *por* JOHN KEENAN TAYLOR Y J. M. GONZÁLEZ BARREDO.

SUMMARY

A method is shown for the automatic record of potentiometries which is founded in the addition of the reactive in a continual way, to a speed as slight as wished. In this way it is possible to avoid the inconveniences that usually appear with the stabilisation of the potential in the study of intermediate states of oxidation.

INTRODUCCION

Además de las aplicaciones clásicas de la potenciometría, el análisis de las curvas de valoración potenciométrica tiene un gran interés en la cinetoquímica de los sistemas que contienen radicales libres, como se ha puesto de manifiesto desde los fundamentales estudios de Clarke (1) sobre los estados intermedios de oxidación. Así, Michaelis (4, 5, 6, 7), ha visto que la formación de las semiquinonas puede ponerse fácilmente de manifiesto basándose en el potencial de oxo-reducción de las quinonas

$$E - E_m = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1+\mu}{1-\mu} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{1+\gamma(1-\mu^2)}+\mu}{\sqrt{1+\gamma(1-\mu^2)}-\mu} \quad (7)$$

que varía más abruptamente para el cambio de un electrón, $n=1$, que para el cambio de dos electrones, y ha puesto de manifiesto, mediante potenciometrías, su importancia en el caso de los enzimas respiratorios y su variación en función del pH, con un completo desarrollo teórico del problema. Pero para el tratamiento matemático de las curvas potenciométricas que permita un estudio riguroso de compuestos intermedios de oxo-reducción, es indispensable obtener curvas potenciométricas nítidas. Por otra parte, es bien conocida la dificultad de obtener curvas de suficiente nitidez en las regiones próximas a los puntos de equivalencia.

Nos proponemos evitar estas dificultades dando un método para obtener curvas potenciométricas de una manera automática, trans-

formando la corriente en alterna para amplificarla y registrar sus variaciones de potencial de una manera continua en función de la cantidad de reactivo añadida a velocidad constante, evitando así también las medidas directas de volumen, que son las principales causas de error al estudiar los estados intermedios de oxidación.

PARTE EXPERIMENTAL

Para registrar la variación del potencial en función del reactivo añadido transformamos la corriente continua en alterna mediante un registrador Brown de los llamados «Elektronik». Era un modelo que tenía una velocidad máxima de 345 cm. por hora, y toda la escala abarcaba una diferencia de potencial de 10 mv. Como el cambio en potencial originado por las reacciones que nos proponemos estudiar podía ser de 500 mv. o más, fué necesario emplear un

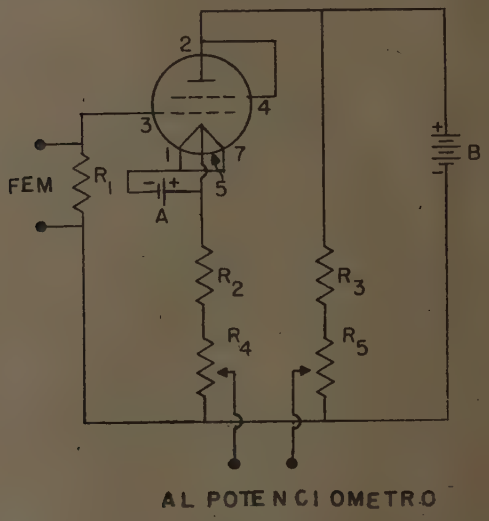


Figura 1

divisor de potencial de modo que sólo una fracción de la fuerza electromotriz del sistema sea registrada por el instrumento. Sin embargo, este divisor de tensión debe ser de gran resistencia, un megohmio o más, de tal manera que la polarización de los electrodos sea despreciable. Como el registrador Brown no da buenos desultados en circuitos de gran impedancia, fué necesario utilizar un tubo electrónico. El amplificador usado nos fué sugerido por J. G. Reid Jr. del Bureau of Standards; el esquema puede verse en la figura 1.

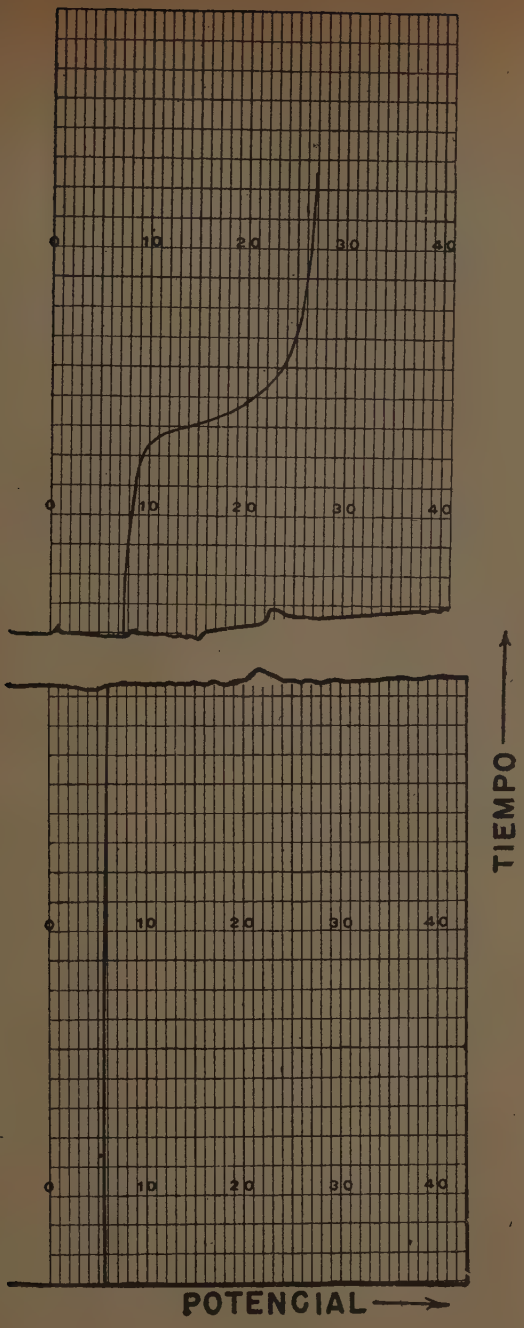


Figura 2

El reactivo fué añadido de una manera continua a velocidad constante mediante un dispositivo adecuado para evitar la influencia de los cambios de temperatura sobre la viscosidad del líquido, descrito en un trabajo anterior (3). El regulador del gasto de salida se construyó de modo que la velocidad de flujo fué de un c. c. por minuto.

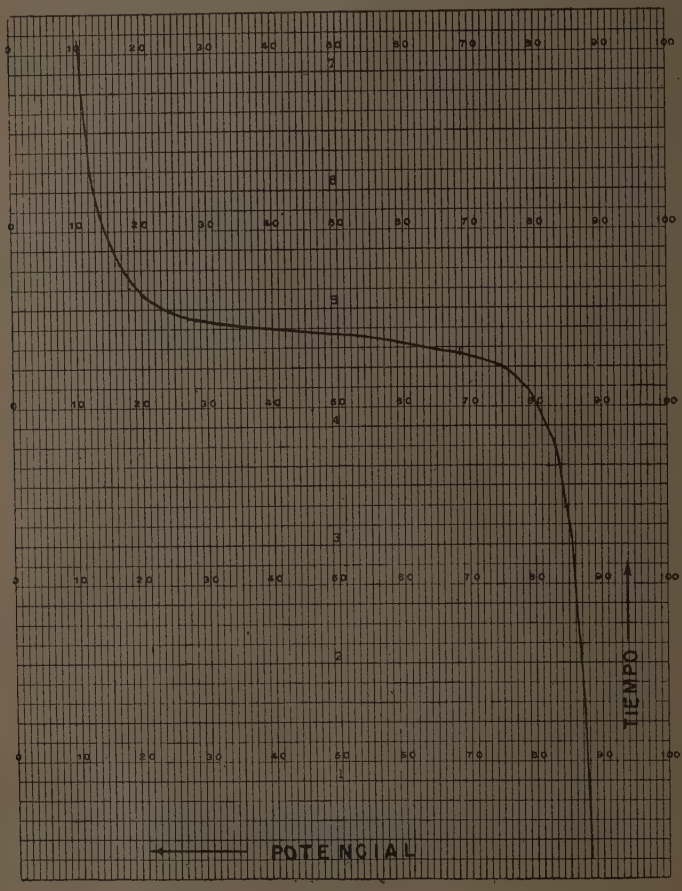


Figura 3

El modo de operar fué el siguiente: colocamos la solución en el vaso de reacción con los electrodos adecuados (p. e., platino y electrodo de calomelanos saturado) y un agitador magnético. La bureta de gasto constante se colocó de modo que el reactivo caiga en la solución en la región más alejada posible del electrodo indicador. Puede ponerse el orificio de salida en contacto con la pared del vaso o introducirlo dentro del líquido a fin de que la salida del reactivo

se verifique de una manera continua. En este último caso, el calibrado es un poco más laborioso.

La misma llave que permite la salida del líquido de la bureta pone en marcha el aparato registrador; se deja que siga realizándose el registro de la variación de potencial hasta que ha pasado el punto de equivalencia y por una inspección de la curva puede determinarse el final de la reacción. Como se conoce la velocidad de flujo del reactivo y su concentración, es fácil calcular la concentración del problema.

El calibrado del frasco de gasto constante puede realizarse de diferentes modos: o recoger el reactivo durante un período de tiempo y pesar o medir su volumen, o determinar el tiempo necesario para alcanzar el punto de equivalencia con una solución de concentración conocida y compararlo con el necesario para la valoración de la desconocida. Por este procedimiento, la precisión alcanzada puede ser muy grande, porque todas las medidas experimentales se reducen a una medida de un intervalo de tiempo.

Además del circuito descrito, puede utilizarse el voltámetro de tubo electrónico de Garman y Droz (2), que tiene un microamperímetro de 5 a 50 μa calibrado para indicar el potencial del sistema a medir; una resistencia de 200 ohmios se coloca en serie con el aparato y se registra la variación de potencial. Este método da curvas tan satisfactorias como el descrito previamente.

Una curva típica para la reacción de una solución 0,1 N de Fe^{++} con Ce^{iv} 0,1 N puede verse en la figura 2.

Efectuada la reacción inversa se ve que las curvas obtenidas no son superponibles, es decir, que la reacción, en rigor, no es reversible. Cualquier reacción que pueda seguirse por potenciometría ordinaria puede realizarse por potenciografía. Citamos este caso porque las reacciones de oxidación con cerio son de las más frecuentes. En contraste con la falta de simetría característica de casi todas las curvas potenciométricas, damos la curva correspondiente a la valoración de una base con un ácido, que resulta simétrica (fig. 3).

DISCUSION

Los resultados obtenidos empleando el regulador del gasto introducido dentro de la masa del líquido, como se describió en un trabajo anterior (3), disminuyen extraordinariamente los errores que las variaciones de temperatura pueden originar en la velocidad de flujo, modificando la viscosidad del reactivo; los errores por esta causa quedan tan reducidos que son análogos a los que se cometen en las gravimetrías ordinarias. No es necesario para esto operar en laboratorio de temperatura constante, como lo sería si empleásemos la técnica de Mariotte, porque como el regulador está dentro de la masa del líquido su temperatura puede mantenerse por cualquiera de los métodos usuales.

Cualquier parte de la curva potenciométrica puede amplificarse

cuanto convenga disminuyendo la velocidad de flujo del reactivo con relación a la del papel registrador.

Como el reactivo se añade de una manera continua y en cantidad tan pequeña como convenga, pueden evitarse los inconvenientes que el retraso de la estabilización del potencial suele presentar en el estudio de los estados intermedios de oxidación.

National Bureau of Standards.

Washington, abril 1947.

BIBLIOGRAFIA

(1) *Clarke y Gurin.*—J. Am. Chem. Soc., *57*, 1876 (1935).
(2) *Garman y Droz.*—Ind Eng. Chem. Anal. Ed. *11*, 398 (1939).
(3) *González Barredo.*—An. Fís. y Quím., *44*, 1 (1948).
(4) *Michaelis.*—Chem. Rev., *16*, 243 (1935).
(5) *Michaelis.*—J. Am. Chem. Soc. *62*, 204 (1940).
(6) *Michaelis.*—Trans. Electrochem. Soc., *71*, 107 (1937).
(7) *Michaelis y Schubert.*—Chem. Rev., *22*, 437 (1938).

6. APLICACION DEL ELECTRODO DE VENA DE MERCURIO AL ANALISIS POLAROGRAFICO. I.ª Parte. CATIONES,

por A. RIUS Y M. J. MOLERA.

SUMMARY

It has been proved that in the venous electrode of Hg, the polarographi analysis is possible, appliable to quantitative determinations of the following cations: $Pb^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, with different solutions in each case. (KCl molar, KOH clorhidrical mol. solution, KCN, sodium tartrate, sodium oxalate, $S_2O_3Na_2$, ammonium nitrate, sodium citrate, ammonia solution, etc.) Basing our studies on the Bitartrate complex, we arrive to the conclusion that it must be admitted that it is the complex or a complex ion and not Me^{n+}, that discharges on the electrode. From the displacement of the potential in semiwave length in the reduction of a complex, it is possible to calculate (as in the dripping electrode), the co-ordination index of the complex. It is proved with a zincate.

ESTUDIO DEL PLOMO

Empleamos como solución de fondo una solución de KOH de concentración aproximadamente molar (70 gr. por litro), siendo las concentraciones de $(NO_3)_2Pb$ 0,001-0,003-0,005-0,007 N. Estos valores no son exactos, pero guardan una relación exacta entre sí, porque se preparan por dilución de una solución aproximadamente 0,1 N. Representamos los haces de curvas obtenidas y llevando a una gráfica las alturas de las ondas en función de las concentraciones, se obtiene una línea recta perfecta que pasa por el origen, lo cual prueba que se cumple la ecuación de la curva polarográfica:

$$i_d = KC \quad \text{siendo} \quad K = \frac{3}{\sqrt{13{,}6}} \sqrt{ml\,D} \cdot \sqrt[6]{F}$$

No solamente eso, sino que además para $C=0$ también $i_d=0$, puesto que la recta pasa por el origen; este extremo se ve comprobado muy pocas veces con el electrodo de gotas.

Se observa en estas curvas un notable desplazamiento del valor del potencial de semionda:

Concentración $(NO_3)_2Pb$	0,001 N.	0,003 N.	0,005 N.	0,007 N.
$\frac{1}{2}E$	617 mV	628 mV	645 mV	655 mV

(*a*)

Llevando en ordenadas estos valores y tomando en abscisas las correspondientes intensidades, obtenemos una línea recta cuya pendiente nos da 127 ohmios para la resistencia del circuito, puesto que hemos tomado el potencial en bornes. Esta resistencia es, por tanto, la suma de la que ofrece el ánodo más la ofrecida por el cátodo, más la resistencia exterior, puesto que en la solución electrolítica $R=0$, ya que existe una fuerte concentración de KOH como solución de fondo.

Las experiencias hechas tomando el potencial en bornes, tienen quizá menos valor científico que si tomásemos directamente el potencial de la vena pero tienen, sin embargo, la ventaja de una mayor comodidad y simplicidad del aparato y, desde un punto de vista analítico cuantitativo, son igualmente útiles, puesto que existe proporcionalidad perfecta entre la altura de la onda y la concentración del ión que se reduce.

Hemos hecho también experiencias empleando como solución de fondo nitrato amónico molar. Las alturas de las ondas son perfectamente proporcionales a las concentraciones de nitrato de plomo.

El potencial de semionda experimenta también un desplazamiento, pues el potencial se ha medido en bornes:

Concentración $(NO_3)_2Pb$	0,001 N.	0,003 N.	0,005 N.	0,007 N.
$\frac{1}{2}E$	550 mV	572 mV	585 mV	597 mV

(*b*)

Estos potenciales de semionda difieren algo de los del cuadro (*a*), son menos negativos. Este desplazamiento al emplear KOH como solución de fondo puede atribuirse a la formación de un plumbito, y al estar el Pb^{++} en forma compleja, su potencial de semionda no tiene que coincidir con el del Pb^{++} libre.

Hemos polarografiado también soluciones de nitrato de plomo a distintas concentraciones empleando como solución de fondo ni-

trato amónico 3,5 molar. La ley de proporcionalidad entre alturas y concentraciones se cumple rigurosamente demostrando que la difusión se verifica normalmente.

Las alturas de las corrientes límites no difieren mucho de las correspondientes con la solución de fondo 1 M, lo cual prueba que para la buena marcha de la polarografía no es necesaria una concentración tan grande de la solución de fondo, siendo suficiente el empleo de soluciones aproximadamente normales.

ESTUDIO DEL MANGANESO

No hemos podido emplear las sales amónicas como solución de fondo porque los potenciales de reducción del NH_4^+ y del Mn^{++} están muy próximos y no puede verse la onda del manganeso. Dan buen resultado las sales de los metales alcalinos, porque éstos se reducen a un potencial de 2 voltios aproximadamente.

Hemos polarografiado soluciones de sulfato manganoso 1-2-3-4 N/1.000 con solución de fondo KCl molar.

Concentración SO_4Mn	0,001 N.	0,002 N.	0,003 N.	0,004 N.
$\frac{1}{2}E$	1625 mV	1610 mV	1625 mV	1640 mV

El desplazamiento del potencial de semionda observado en todas estas curvas hasta aquí estudiadas obedece a que el potencial se mide en bornes y tiene influencia la resistencia del circuito. Como comprobación de esta última afirmación se han hecho polarografías de Mn^{++} a distintas concentraciones, con cloruro potásico como solución de fondo, en las cuales se ha medido el potencial de la vena con una sonda frente a un electrodo de calomelanos; también se ha empleado un ánodo auxiliar de mercurio y cloruro potásico saturado, unido a la vasija electrolítica mediante un tapón poroso de papel de filtro. El potencial de semionda en todo el haz de curvas permanece rigurosamente constante, siendo su valor de 1.550 mV. La recta altura-concentración pasa por el origen.

ESTUDIO DEL BISMUTO

Nota.—Todas las experiencias hechas a partir del bismuto tienen el potencial de la vena tomado mediante una sonda y medido con un potenciómetro frente al electrodo de calomelanos. Empleamos también un ánodo auxiliar.

Con solución de fondo KCl.—En la figura 1 tenemos cinco concentraciones distintas de Bi^{+++}: 0,002; 0,004; 0,006; 0,008 0,01 N empleando como solución de fondo KCl molar.

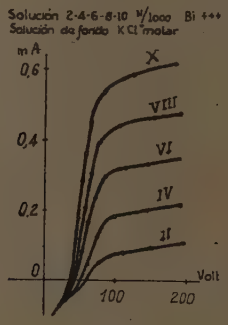


Figura 1

La solución madre se ha preparado disolviendo BiOCl en HCl concentrado y diluyendo con solución molar de KCl para evitar la hidrólisis del ión Bi^{+++}, ya que se forma un clorobismutato potásico. Tenemos así una solución aproximadamente 0,1 N en Bi a partir de la cual por dilución con KCl molar preparamos los líquidos polarográficos.

El potencial de semionda es 60 mV.

Con solución de fondo tartrato alcalino.—Preparamos una solución madre aproximadamente 0,1 N en Bi^{+++}, disolviendo BiOCl en HCl conc. y diluyendo con solución normal de tartrato Na —K.

Como puede verse en la figura 2 se obtienen para todas las concentraciones de Bi^{+++} dos ondas perfectamente señaladas. El potencial de semionda de la primera onda no puede determinarse con exactitud, pero es aproximadamente 350 mV. El potencial de semi-

onda de la segunda onda es, para todas las concentraciones, 1.090 mV. Poniendo las alturas en función de las concentraciones se obtienen dos rectas, una para cada onda. Lts tangentes trigonométricas de estas rectas están en la relación 3/1 de la primera onda con relación a la segunda. Por consiguiente, si los procesos correspondientes a las dos ondas tienen lugar de un modo reversible, en la primera onda parece que habrá una reducción de 3 valencias y en la segunda de una valencia solamente.

Tratando de explicar la aparición de esta segunda onda monovalente, supusimos en un principio que se trataba de una onda de H^+ que aparecía catalizada por la presencia de iones Bi^{+++}.

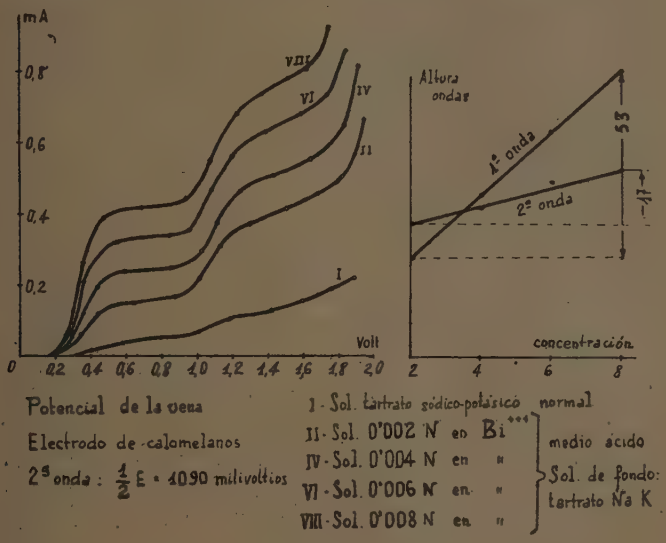


Figura 2

Para comprobar o desechar esta hipótesis intentamos hacer polarografías a distintos pH, empleando como solución de fondo tartrato Na—K y con o sin Bi^{+++}.

Tropezamos con la dificultad de que entre pH 3,4 y 3,6 no se podía trabajar porque entre esos límites aparece un precipitado de bitartrato potásico insoluble.

Para salvar este inconveniente las experiencias posteriores aparecen todas hechas con tartrato sódico como solución de fondo.

Hicimos distintas polarografías variando la concentración de

H^+ con y sin bismuto, y el resultado fué que solamente en presencia de Bi^{+++} aparece la primera onda ,y que la segunda onda coincide en posición con el salto del H^+ cuando se prepara una solución con gran concentración de iones H^+. Sin embargo, experiencias posteriores demuestran que la segunda onda no es debida al H^+.

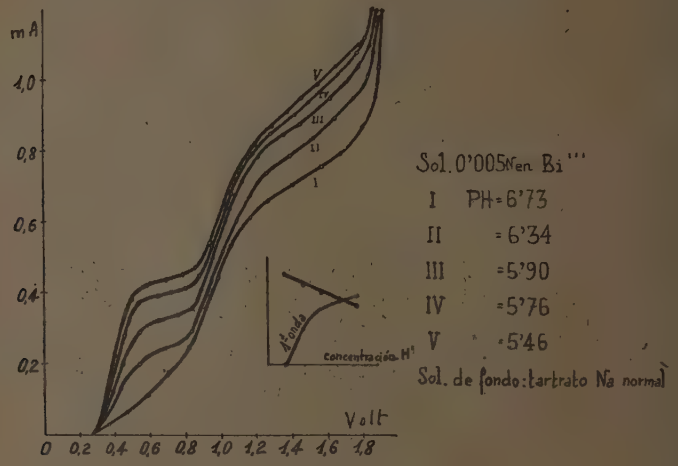


Figura 3

Figura 3.—Manteniendo constante la concentración de Bi^{+++} (0,006 N) hemos variado la concentración de H^+ obteniendo un haz de curvas, en el cual la altura de la primera onda aumenta al aumentar la concentración de H^+ y la de la segunda onda disminuye, lo cual prueba que esa segunda onda no corresponde al H^+.

Para una confirmación más completa de esta conclusión hemos hecho experiencias análogas con una concentración de Bi^{+++} 0,005 N, obteniendo un haz de curvas semejante al de la figura 3, al variar el pH de la solución y siendo también la solución de fondo tartrato sódico normal. La altura de la primera onda crece al aumentar el pH y la de la segunda decrece lo mismo que en la figura 3.

Hemos intentado resolver la interpretación de estas dos ondas consultando la bibliografía correspondiente. Heyrovsky, en su tabla de potenciales de semionda (1) (pág. 202), consigna el potencial de 0,41 voltios para el Bi^{+++} con solución de fondo tartrato al 10 % ; es decir, se refiere únicamente a la primera onda hallada por

nosotros con el electrodo de vena, puesto que su potencial de semionda concuerda bastante bien con el dado por Heyrovsky.

No encontramos ninguna comunicación polarográfica referente a complejos de Bi^{+++}. Unicamente hallamos trabajos que se refieren a sales complejas de Bi^{+++} cristalinas.

La existencia del monotartrato y del ditartrato de Bi está completamente comprobada (2), (3).

Según Portillo, el $(Bi(C_4H_4O_6))H \cdot 3H_2O$ se disuelve fácilmente en las sales alcalinas del ácido tartárico, conservando en la disolución el carácter de ión complejo que presenta en el ácido primitivo.

Tendremos que admitir que dos complejos diferentes del Bi^{+++} se encuentran en equilibrio en la solución y que este equilibrio se desplaza al variar el pH en la solución. Supongamos que estos dos complejos son el mono y el ditartrato:

$$Bi(C_4H_4O_6)C_4H_5O_6 + HCl \rightleftharpoons Bi(C_4H_4O_6)Cl + C_4H_4O_6$$

Ahora bien, como del Bi no conocemos valencia menor que 3, las dos ondas obtenidas en la figura 2 no pueden ser debidas a dos grados de valencia diferentes. Hay que aceptar, por consiguiente, que las moléculas del complejo pueden descargarse.

Glasstone ha querido explicar muchas acciones electroquímicas por la descarga del agua.

A. Ríus, en su discurso de recepción por la Real Academia de Ciencias Ex., Fís. y Nat. (4), explica muchas reacciones orgánicas fundándose en esta teoría.

En el cátodo, al introducirse un electrón en la molécula de agua, la transforma en otra inestable de fórmula H:O:H que por desdoblamiento debe dar un átomo de hidrógeno H· y el ión hidroxilo H:O:

Y como el hidrógeno atómico es un elemento con un piso electrónico no saturado, tiene una elevada capacidad de reacción y será el que verificará la reducción de las moléculas complejas que lleguen al cátodo.

El distinto comportamiento polarográfico de los dos complejos podría atribuirse a su índice de coordinación diferente (4 y 6 respectivamente) y a su constante de difusión distinta; esta última explicaría el hecho de que no se mantenga constante la suma de las

alturas de las dos ondas en todas las curvas (fig. 3), a pesar de mantenerse constante la cantidad total de Bi^{+++}.

En solución alcalina desaparece por completo la primera onda.

Con solución de fondo citrato sódico.—En esta solución de fondo aparecen dos ondas: la primera perfectamente formada, cuya posición se desplaza hacia potenciales más positivos al aumentar la acidez, y la segunda onda que aparece para un potencial de 1 voltio aproximadamente y que es muy poco marcada, muy tumbada y apenas presenta modificación al variar el pH. El potencial de semionda de la primera onda no se puede determinar bien, pero para una solución bastante ácida (pH = 2,7) es 110 mV. aproximadamente.

Con solución de fondo oxalato sódico.—También aparecen dos ondas. Para una acidez grande (pH = 0,48) la primera onda aumenta de altura y se hace más empinada, al mismo tiempo que desaparece la segunda onda. Entre pH = 1 y pH = 3 no hemos podido hacer polarografías porque las soluciones se enturbiaban. El desplazamiento del potencial de la primera onda al variar el pH parece indicar que también aquí se trata de un complejo de Bi^{+++}.

Con solución de fondo clorhídrica.—Nota: Esta solución de fondo que empleamos en el estudio de varios cationes la hemos preparado conforme a las indicaciones de Portillo (5).

Para completar el estudio del bismuto hemos polarografiado soluciones de Bi^{+++} 0,002 N; 0,004 N; 0,006N; 0,008 N con solución de fondo fuertemente clorhídrica. Para las tres primeras concentraciones las curvas aparecen con toda regularidad, pero en la concentración 0,008 N la curva es muy irregular, atribuyéndolo nosotros a las mismas causas que motivan la aparición de máximos en polarografía de gotas. El potencial de semionda es 160 mV aproximadamente.

ESTUDIO DEL ANTIMONIO

Hemos polarografiado soluciones de Sb^{+++} en concentración 0,002; 0,004; 0,006; 0,008 N con solución de fondo clorhídrica. En estas condiciones, el comportamiento del Sb^{+++} es muy parecido al del Bi^{+++}. El potencial de semionda es de 190 mV aprox. siendo por tanto un poco más electronegativo que el del Bi^{+++}. Heyrovsky (1) (pág. 202, tabla de potenciales) señala para el Bi^{+++} 0,03 v. y para el Sb^{+++} 0,21 voltios en solución neutra o ácida.

Las alturas de las ondas son perfectamente función lineal de la concentración y para la concentración 0,008 N aparece también un máximo.

Apoyándonos en este comportamiento paralelo del Bi y Sb en solución clorhídrica y en el estudio de los complejos del Sb^{+++} con tartrato alcalino (6) que son parecidos a los del Bi, hemos intentado hacer un estudio similar al del Bi, manteniendo constante la concentración (0,005 N) del Sb^{+++} y variando el pH (5,1; 4,99; 4,34).

Al aumentar la acidez se va señalando ligeramente una onda entre 0,9 y 1,2 voltios como ocurría con el Bi^{+++}. Difiere, sin embargo, en que el Sb^{+++} sólo presenta una onda y el Bi^{+++} dos, y además, en el caso del Sb^{+++}, se necesitan variaciones de pH mucho mayores que con el Bi^{+++} para que se señale la onda. A pesar de todo esto, lo más probable es que el fenómeno en este caso obedezca a la misma causa, es decir, a la existencia de un complejo del Sb^{+++} con el tartrato que tiene diferente estabilidad según el pH.

ESTUDIO DEL ZINC

Con solución de fondo KCl molar.—Hemos obtenido un haz de curvas para concentraciones de cloruro de zinc 0,001; 0,002; 0,003 y 0,004 N. Se cumple la ley polarográfica de proporcionalidad entre las alturas y las concentraciones. El potencial de semionda oscila entre 1130 y 1165 mV; el valor medio, =1144 mV. Según Heyrovsky, en medio neutro para el Zn, E.=1,06 v.

Con solución de fondo KOH molar.—Hemos hecho un estudio análogo al anterior, con las mismas concentraciones del ión Zn^{++}, pero empleando como solución de fondo KOH aprox. molar. Los potenciales de semionda oscilan entre 1575 y 1585 mV, adoptando

como valor medio 1580 mV. Es de advertir, que en todas estas polarografías hemos averiguado si estas variaciones del potencial de semionda eran debidas a variaciones en la posición de la sonda con la que medimos el potencial de la vena de Hg, pero aunque hemos colocado la sonda en las posiciones más alejadas dentro de la vasija electrolítica, hemos visto que el potencial no experimenta la más ligera variación. Esto no es extraño, si tenemos en cuenta que las disoluciones de fondo empleadas tienen casi siempre una concentración molar y que, por lo tanto, la corriente pasa con facilidad a través del líquido y no se produce caída óhmica de potencial apreciable.

Complejos del Zn^{++} en forma de cincato.—Empleamos (fig. 4) una solución de Cl_2Zn 0,002 N con concentraciones variables de

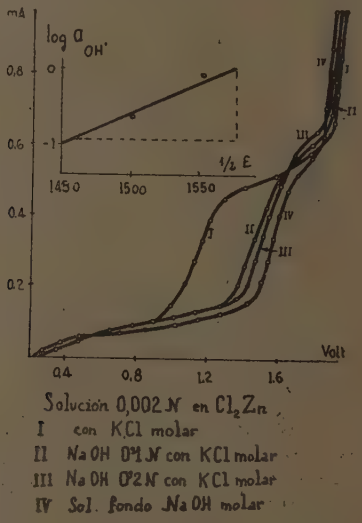


Figura 4

NaOH. El líquido se hace conductor mediante la adición de un electrolito indiferente (KCl molar).

En estas condiciones, el potencial de semionda se desplaza porque el Zn^{++} forma un cincato:

$$Zn^{++} + n\,OH^- \rightarrow Zn\,(OH)_n^{(n-2)-} \qquad [1]$$

y el valor de n lo podemos determinar a partir de los desplazamientos experimentados por el potencial de semionda en la figura 4.

Heyrovsky y colaboradores (1) (pág. 38) deducen una fórmula para dicho desplazamiento que aplicaremos a la ecuación [1]. La constante de equilibrio de esta reacción será:

$$K' = \frac{[Zn(OH)_n^{(n-2)-}]}{[Zn^{++}][OH^-]^n}$$

de donde la concentración de los iones libres:

$$[Zn^{++}] = \frac{[Zn(OH)_n^{(n-2)-}]}{[K'][OH^-]^n} \qquad [2]$$

Herasymenko (7) deduce para el desplazamiento del potencial de separación la fórmula siguiente:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{[Me^{n+}]_1}{[Me^{n+}]_2} \qquad [3]$$

que sirve cuando varía la concentración de Me^{n+} y también puede aplicarse cuando varía la sensibilidad del galvanómetro.

Introduciendo en [3] el valor despejado en [2], tendremos:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{\nu F} \ln K' \frac{[Zn^{++}]_1 [OH^-]^n}{[Zn(OH)_n^{(n-2)-}]} \qquad [4]$$

Si añadimos un exceso de NaOH, todo el Zn^{++} estará prácticamente en forma de cincato. Entonces:

$$[Zn^{++}]_1 = [Zn(OH)_n^{(n-2)-}]$$

y la ecuación [4] se simplifica:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{2F} \ln K' + \frac{RT}{2F} \ln [OH^-]^n \qquad [5]$$

es decir:

$$\pi_1 - \pi_2 = K + \frac{0{,}058\, n}{2} \log [OH^-] \qquad [6]$$

Según esto, si ponemos en ordenadas los valores del potencial

de semionda y en abscisas los de log $[OH^-]$, el coeficiente angular de la recta obtenida permitirá deducir el valor de n.

Solución 0·002 normal en Cl_2Zn		
C_{NaOH}	log C_{OH^-}	$\frac{1}{2}E$
0,1	—1	1.460 mV.
0,2	—0,6990	1.500 mV.
0,96	—0,0177	1.550 mV.

Con arreglo a la ecuación [12] tendremos:

$$n = \frac{2}{0{,}058} \cdot \frac{1{,}575 - 1{,}460}{1} = 3{,}96 \cong 4$$

El cincato tiene la fórmula $Zn(OH)^{=}_4$ que está completamente de acuerdo con lo hallado por Stackelberg (8) con el electrodo de gotas de Hg por este mismo procedimiento. Advertiremos que no nos ha sido posible hacer experiencias a concentraciones de OH^- bastante menores que 0,02 porque precipita $Zn(OH)_2$.

Complejos del Zn con oxalato.—Hemos intentado hacer un estudio de estos complejos, empleando una solución 0,002 N de Cl_2Zn y distintas concentraciones del formador de complejo oxalato sódico (0,009 M; 0,045 M; 0,09 M) y solución de fondo cloruro potásico molar. La forma de la curva aparece tanto más tumbada cuanto mayor es la concentración del oxalato de sodio, hasta el punto de que con $(COONa)_2$ normal como solución de fondo, la onda queda reducida a una ligera ondulación. Las curvas están tan tumbadas y tan próximas al salto final del K^+ que resulta imposible determinar su potencial de semionda.

Stackelberg (8) ha hecho un estudio análogo con el electrodo de gotas en el que llega a determinar las fórmulas de dos complejos del Zn con el oxalato de sodio, aunque advierte que el proceso es irreversible y por eso aparecen tumbadas las curvas. Stackelberg trabaja con concentraciones de oxalato sódico 0,01; 0,1 y 1 M, sin emplear otro electrolito indiferente como solución de fondo, lo que

nosotros no pudimos realizar por exigir el electrodo de vena intensidades y con ellas conductividades mayores que el de gotas.

Complejos de plata y cobre con tiosulfato.—Intentamos preparar una solución de nitrato de plata y tiosulfato alcalino en las condiciones precisas para que existan en la solución dos complejos diferentes de Ag^+, y poder así estudiar las ondas producidas por los dos complejos.

Spacu y I. G. Murgulescu (9) han hecho un estudio potenciométrico de estos complejos.

Según una tabla contenida en estos trabajos, deducimos que $[S_2O^{=}_3]/[Ag]=10/12$ para encontrarnos en la zona de coexistencia de los dos complejos (midiendo las concentraciones equivalentes gramo): $[Ag(S_2O_3)]Na$ y $[Ag(S_2O_3)_2]Na_3$.

Preparamos una solución $4{,}344 . 10^{-3}$ N en Ag^+; 0,032 N en $S_2O^{=}_3$ empleando como solución de fondo NO_3Na aproximadamente molar. Además, siguiendo las indicaciones de Spacu y Murgulescu añadimos 1,2 c.c. de hidróxido amónico concentrado por 50 c.c. de solución.

Resultó imposible polarografiar esta solución porque al ponerla en contacto con Hg se produjo una precipitación de Ag, ocasionada probablemente porque la estabilidad del complejo Ag-tiosulfato es menor que la del Hg con el tiosulfato.

Podríamos aumentar la estabilidad de estos complejos de la plata añadiendo más tiosulfato alcalino, con lo cual nos desplazaríamos hacia potenciales más negativos, pero entonces en la solución sólo existiría $[Ag(S_2O_3)_2]Na_3$ y, por lo tanto, el estudio de las ondas producidas por dos complejos distintos de un catión monovalente (Ag^+) resulta, en este caso, imposible.

En los mismos trabajos citados, hacen referencia sus autores a los siguientes complejos del Cu^+ correspondientes a trabajos publicados anteriormente:

$$[Cu(S_2O_3)]Me \quad [Cu_2(S_2O_3)_3]Me_4 \quad [Cu(S_2O_3)_3]Me_5$$

donde Me es un metal alcalino. Estos complejos concuerdan muy bien con los de la plata.

Preparamos ClCu por hidrólisis del complejo formado calentando una mezcla de Cu, SO_4Cu, ClNa y ClH conc.

A una cantidad perfectamente pesada de ClCu añadimos $S_2O_3Na_2$ sólido en la cantidad precisa para encontrarnos en la zona de coexistencia de los dos últimos complejos y disolvemos dicha mezcla en el agua, obteniendo una solución que tiene aproximadamente la misma concentración de $S_2O^{=}_3$ que de Cu^{+}.

Una solución 0,004 N en los dos iones con solución de fondo KCl molar presenta irregularidades, que desaparecen echando a la solución papilla de papel de filtro y filtrando después o por adición de una gota de éter; pero aunque la supresión de las irregularidades puede lograrse por uno de los dos medios citados, resultan dos curvas diferentes según que se opere de un modo o de otro. En estas condiciones, haciendo polarografías a distintas concentraciones se cumple bien la proporcionalidad entre las alturas de las ondas y las concentraciones de las soluciones. La onda aparece a 0,4 v. aprox.

Hemos hecho experiencias en las cuales, manteniendo constante la concentración de Cu introducimos concentraciones crecientes de tiosulfato sódico (que es la solución de fondo empleada). Se observa que al disminuir la concentración de la solución de fondo se señala más la primera onda (en 0,5 v. aprox.); en cambio la segunda onda, que se dibuja ligeramente en 1,2 volt. aprox., apenas experimenta modificación al variar la conc. de la solución de fondo entre amplios límites 6M/50; 12M/50; 24M/50; 1M.

COMPLEMENTO AL ESTUDIO DEL CADMIO

El estudio del Cd con el electrodo de vena ha sido en parte hecho por A. Ríus y J. Llopis (10).

Hemos hecho polarografías de SO_4Cd en las concentraciones 0,001; 0,003; 0,005 y 0,007 N con solución de fondo fuertemente clorhídrica. Resultan curvas bastante empinadas y, como hemos demostrado en una publicación anterior, la reducción del Cd^{++} en estas condiciones tiene lugar de un modo reversible. El potencial de semionda es 700 mV y concuerda bastante bien con el dado por Heyrovsky (1) (0,63 voltios) en el electrodo de gotas.

ESTUDIO DEL COBALTO

Hemos empleado sulfato de cobalto 0,001 N ; 0,002 N ; 0,003 N y 0,004 N con solución de fondo amoniacal ($ClNH_4$ y NH_4OH). El potencial de semionda oscila entre 1330 y 1345 mV. Valor medio, 1335 mV y concuerda perfectamente con el dado por Heyrovsky (1) (pág. 102), E.=1,32 voltios en el electrodo de gotas.

Empleando KCl molar como solución de fondo, los potenciales de semionda oscilan desde 1280 hasta 1340 mV. Heyrovsky da para el electrodo de gotas con solución de fondo neutra 1,23 voltios.

Empleando cualquiera de las dos soluciones de fondo citadas hay proporcionalidad perfecta entre las alturas de las ondas y las concentraciones.

El estudio del Co no puede hacerse con solución de fondo fuertemente clorhídrica porque entonces se produce el salto del H^+ antes de alcanzar el potencial de semionda del proceso $Co^{++} \rightarrow Co$.

Hemos intentado también hacer polarografías de Co^{++} con solución de fondo KCN pero salen muy mal y ha habido que desistir, probablemente a causa de alguna modificación que experimenta el complejo de Co y cianuro.

Madrid, diciembre de 1947.

Instituto «A. de Gregorio Rocasolano» de Química Física.

BIBLIOGRAFIA

(1) *Heyrovsky.*—Polarographie.
(2) *A. Rosenheim.*—Zeit. fur anorg. Chem. *200*, 173-199 (1931).
(3) *Portillo.*—An. Soc. Esp. Fís. y Quím., *24*, 244 (1926)
(4) *A. Rius.*—Discurso de recepción por la Real Ac. de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 21-11-45.
(5) *Portillo.*—An. Soc. Esp. Fís. y Quím., *40*, 272 (1944).
(6) *Gmelins.*—Handbuch der anorganischen Chemie. *22*, 1.073 (1938).
(7) *Herasymenke.*—Z. Elek. angew physik. Chem. *34*, 129-136 (1928).
(8) *Stackelberg.*—Zeit. fur Elecktr., *46*, 120 (1940).
(9) *Spacu y Murgulescu.*—Zeit. fur anorg Chem. *199*, 273 (1931); *207*, 150 (1932); *208*, 157 (1928).
(10) *A. Rius, J. Llopis.*—An. Soc. Esp. Fís. y Quím. *43*, 617 (1946).

7. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ADSORCION EN SOLUCION.—V. DISCUSION TEORICA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES, *por* J. R. Velasco *y* J. Oliver Ruiz.

SUMMARY

On the basis of the theories mentioned in the theorical part (III) we study the experimental results obtained in the isotherm adsorption in two temperatures of nine organic colorants and two acids also organic and other complementary experimental results shown in this work (IV). The relative adsorpbability and adsorption are analysed. The subsequent consequences are inferred.

DISCUSION

a) *Isotermas.—Curvas experimentales.*—El examen de los datos consignados en las tablas y gráficas I de nuestro trabajo anterior (1) nos dice que la adsorción crece con la concentración en equilibrio. Las curvas presentan dos partes perfectamente definidas: primero hay un crecimiento regular de s con respecto a c—análogo en todas las gráficas—que al principio es aproximadamente proporcional y que después va siendo cada vez más pequeño, hasta el extremo de que parece que se va a alcanzar la adsorción límite. En este momento la curva experimenta un nuevo crecimiento, ya de carácter más irregular de unos colorantes a otros.

Respecto al eje de concentraciones, las curvas son, primero y en una gran extensión, cóncavas y después se hacen más o menos convexas. Podemos armitir que el proceso se verifica en una cierta forma hasta la concentración de equilibrio correspondiente al punto de inflexión de las curvas y que, a partir de este punto, inicia una nueva forma de producirse. Para fijar las ideas, llamaremos a la primera parte de la curva «parte regular» y a la segunda «parte irregular», denominaciones que no son completamente arbitrarias.

La parte irregular de las isotermas se presenta en una región de concentraciones que para todas las sustancias estudiadas es, aproximadamente, la misma fracción de la concentración de saturación de la solución original.

Precisamente por la distancia que hay desde la concentración de saturación a la concentración en que se presenta la variación de

la curvatura de las isotermas y por la forma que adoptan éstas, puede pensarse que, en estas circunstancias, el adsorbido empieza a condensarse sobre el adsorbente de una forma paralela a como lo hace un gas en el fenómeno llamado «condensación capilar». Esta subida de la curva, en las proximidades de la saturación, ha sido señalada como característica por todos los autores que la han estudiado; en la parte teórica hemos visto que puede consistir en una adsorción en capas multimoleculares o en un efecto Thomson. El cambio de estado en la capa adsorbida hace que desaparezcan las condiciones físicas anteriores, por lo que es lógico que las características exteriores del fenómeno sean distintas.

La circunstancia de presentarse la «condensación capilar», con mayor o menor intensidad, en todos los colorantes estudiados, nos indujo a estudiar una o dos sustancias orgánicas de uso corriente, que tuvieran una solubilidad en el agua parecida a la de los colorantes y que pudieran valorarse con una técnica cómoda. Los ácidos benzoico y salicílico, presentaban estas características, así como la de no ser electrolitos fuertes. Como la «condensación capilar» se observa, en general, de forma más clara a 2° C, se operó a esta temperatura. Estas experiencias han demostrado que estas sustancias tienen un comportamiento diferente, en el que la condensación, si existe, está muy atenuada.

Los datos que estamos discutiendo nos muestran la tendencia de todas las sustancias estudiadas—con independencia de su magnitud y de su constitución molecular—a llegar a un valor de saturación, por gramo de adsorbente, de un orden común. Creemos conveniente insistir en que, a pesar de su diferente magnitud molecular, este límite es también común a los ácidos benzoico y salicílico.

Isoterma de Freundlich.—El primer intento que hacemos, para encuadrar cuantitativamente nuestros resultados experimentales dentro de unas determinadas ideas teóricas sobre la adsorción, es la obtención de la gráfica logarítmica de los datos experimentales de cada colorante. Llevamos éstos a papel logarítmico tomando en abscisas las concentraciones en equilibrio y en ordenadas, las cantidades adsorbidas. En estas gráficas se observa cómo la ecuación de Freundlich—tan corrientemente aceptada para representar los fenómenos de adsorción en solución—no se cumple, cuando el margen de concentraciones en que se trabaja es amplio, éstas son pró-

ximas y los resultados se obtienen con mayor exactitud que la corriente. Puede observarse en todas las gráficas que los puntos experimentales se alinean sobre una curva cóncava respecto al eje de concentraciones que, en general, presenta la inflexión correspondiente al comienzo de la parte irregular. Es decir, que a pesar de las demostraciones de carácter termodinámico (2), cuando esta ecuación se aplica a soluciones, no puede explicar el fenómeno de adsorción. Damos a continuación, como ejemplo, una de las gráficas. Todas las obtenidas son análogas.

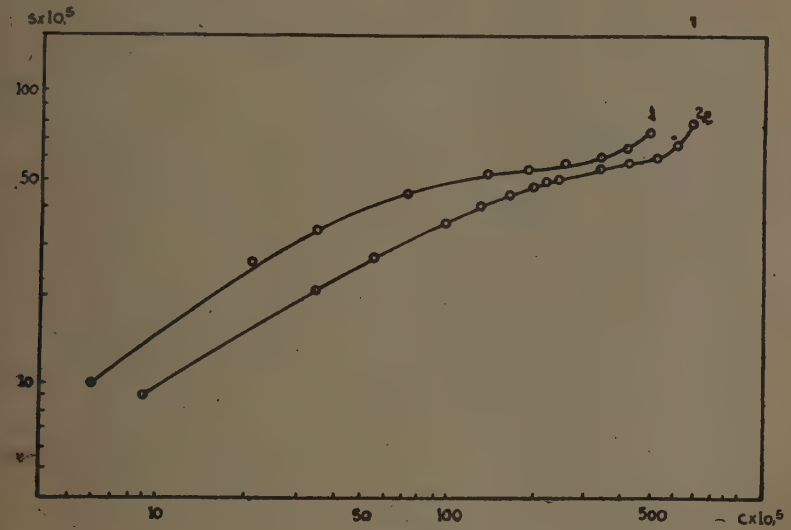


GRAFICO BII

La variante de la isoterma de Freundlich:

$$\lambda = \frac{v}{m} \cdot \log \frac{c_1}{c_1 - s} \qquad (I)$$

en la que λ es una constante, que sirve solamente para una concentración inicial dada c_1, no nos interesa en el trabajo general. Sin embargo, la hemos aplicado a los casos estudiados a concentración inicial constante, con objeto de fijar la técnica definitiva a seguir. De estos experimentos damos, en este trabajo, como ejemplo, el citado en la Tabla núm. 3 de (1). Aplicando a aquellos datos la ecuación en esta forma, se obtiene el siguiente cuadro: (Se toman $v = 1000$ cm^3, $c_1 = 218 \times 10^{-5}$).

TABLA 1

N.º	v/m	log c	log c_1/c	λ
1	5050,5	2,31175	0,02671	134,9
2	2150,5	2,27646	0,06200	133,6
3	1000,0	2,20683	0,13163	131,6
4	627,7	2,13033	0,20813	130,6
5	445,2	2,04139	0,29707	132,2
6	329,8	1,93952	0,39894	131,5

Esta tabla nos demuestra que a estas concentraciones medias la isoterma de Freundlich se cumple bastante bien. Pero cuando alejamos los límites de concentración, el valor del exponente 1/n cambia con cierta continuidad.

Veamos el significado que puede tener la discrepancia de los datos experimentales con la ecuación de Freundlich. Si se supone un equilibrio dinámico, entre la fase adsorbida y la solución, en el que se cumpliera la ley de reparto, tendríamos para una unidad de superficie de adsorbente o bien—si se acepta la proporcionalidad entre masa y superficie—para una unidad de masa:

$$\frac{s^{\alpha}}{c^{\beta}} = K \qquad (II)$$

de donde:

$$s^{\alpha} = K c^{\beta} \quad (III) \qquad s = K^{\frac{1}{\alpha}} c^{\frac{\beta}{\alpha}} \quad (IV) \qquad s = K c^{\frac{1}{n}} \quad (V)$$

ahora bien, la ecuación (V) será cierta si son constantes al mismo tiempo K y β/α. Por tanto, cuando no se cumple la ecuación de Freundlich, hay que aceptar que el equilibrio es de otro tipo del de la ley de reparto. Las fuerzas que, en este caso, sostienen el cuerpo adsorbido no son proporcionales a la concentración del cuerpo disuelto, ni a una potencia de exponente constante de la misma, sino que dependen de factores energéticos que varían las condiciones físicas o químicas del proceso—y por tanto, la relación cuantitativa—en el transcurso del mismo, paralelamente a la variación de la concentración en cada fase.

Estas consideraciones explican que, entre límites estrechos de concentración, la ecuación se cumpla, ya que dentro de ellos puede considerarse como constante la relación β/α.

Las ecuaciones propuestas por Herzog y Alder (3) no son más que una forma distinta de expresar la ecuación de Oswald-Freundlich.

Adsorción relativa y adsorbabilidad.—Llamamos adsorción relativa a la cantidad

$$r = \frac{s}{c} \times 100 \qquad \text{(VI)}$$

La adsorción relativa nos indica qué tanto por ciento de la concentración en equilibrio representa la cantidad adsorbida en un gramo de carbón. Es una cantidad que, en sus variaciones, nos dice cómo cambia el equilibrio de concentraciones en ambas fases, o bien, qué concentración relativa es capaz de retener una cantidad determinada de adsorbente.

Si se cumpliera la ley de Henry s/c debería ser constante, y la representación de s en función de c debería ser una recta.

Las consideraciones del párrafo anterior, sobre la ecuación de Freundlich y el equilibrio de reparto, nos dicen que la variación de s/c en este caso no responde tampoco a una relación sencilla, por ejemplo, de tipo potencial.

Hemos calculado las adsorciones relativas de los colorantes estudiados y los resultados obtenidos los consignamos en las Tablas III y se representan gráficamente en las figuras III, curvas r (2° C) y r' (25° C). Se han tomado como abscisas los valores de $c \cdot 10^5$ y como ordenadas los de r.

Tomamos como concepto de adsorbabilidad el utilizado por Aleixandre (4). Es decir, el valor

$$r_1 = \frac{s}{c_1} \times 100 \qquad \text{(VII)}$$

La adsorbabilidad da el tanto por ciento de la concentración primitiva adsorbida en un gramo de adsorbente. Es, pues, una medida de la mayor o menor capacidad de cada soluto para ser adsorbido. Como esta adsorbabilidad varía con la concentración inicial c_1, para que pueda ser comparativa de unas sustancias a otras, ha de estudiarse, o bien a concentraciones iniciales exactamente igua-

les, o bien—y así lo hacemos nosotros—estudiando su variación en la mayor extensión posible de concentraciones iniciales.

A partir de los datos experimentales consignados en las Tablas I, hemos calculado la adsorbabilidad r_1 de los colorantes estudiados. Los resultados obtenidos se dan en las Tablas III. Como ejemplo damos la gráfica correspondiente al colorante A. Curvas r_1 (2° C) y r'_1 (25° C). Se han tomado como abscisas los valores de $c \cdot 10^5$ y como ordenadas los valores de r.

TABLA AIII

	Temp. 2° C.						Temp. 25° C					
N.°	$c_1 . 10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r_s	r_1		N.°	$c_1 . 10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1
1	10	4	6	150,0	60,0		1	15	7	8	114,2	53,3
2	26	12	14	116,6	53,8		2	66	38	28	73,6	42,4
3	47	23	24	104,3	51,0		3	140	95	45	47,0	32,1
4	68	36	32	88,8	47,0		4	231	175	56	32,0	24,2
5	119	74	45	60,7	37,8		5	295	235	60	25,5	20,3
6	209	152	57	37,5	27,2		6	335	273	62	22,7	18,5
7	287	225	62	27,5	21,6		7	391	336	65	19,3	16,6
8	334	270	64	23,7	19,1		8	472	406	66	16,2	13,9
9	391	325	66	20,3	16,8							
10	442	375	67	17,8	15,1							
11	493	420	73	17,3	14,8							

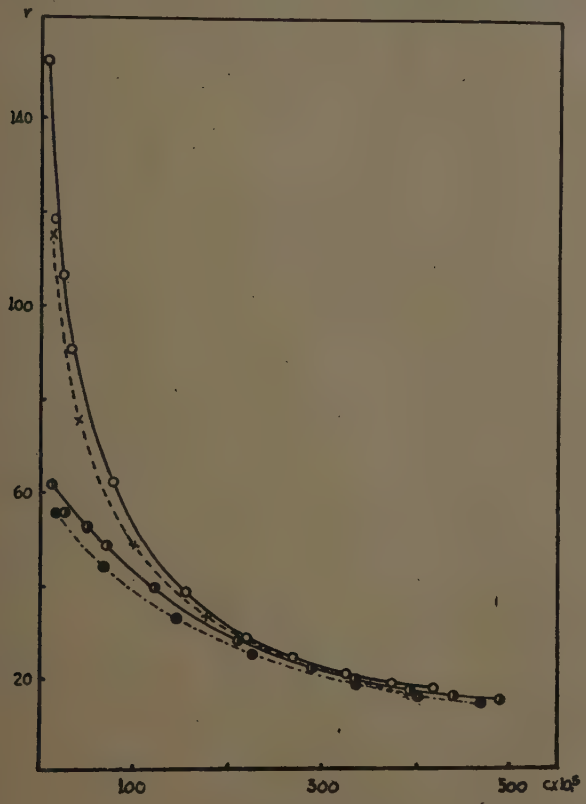


GRAFICO AIII

TABLA BIII

Temp. 2° C						Temp. 25° C					
N.°	$c_1 . 10^5$	$c . 10^5$	$s . 10^5$	r	r_1	N.°	$c_1 . 10^5$	$c . 10^5$	$s . 10^5$	r	r_1
1	16	6	10	166,6	62,5	1	18	9	9	100,0	50,0
2	47	21	26	123,8	55,3	2	56	35	21	60,0	39,5
3	69	35	34	97,1	49,3	3	82	55	27	49,1	32,9
4	116	71	45	63,7	38,8	4	133	97	36	37,1	27,0
5	187	134	53	39,5	28,3	5	169	128	41	32,1	24,2
6	242	186	56	30,1	23,1	6	205	160	45	28,1	21,9
7	305	247	58	23,5	19,0	7	240	192	48	25,0	20,0
8	390	330	60	18,2	15,4	8	266	216	50	23,1	18,8
9	474	410	64	15,6	13,5	9	282	231	51	22,0	18,1
10	568	493	75	15,2	13,2	10	389	333	56	16,8	14,4
						11	461	403	58	14,4	12,5
						12	571	511	60	11,7	10,5
						13	672	605	67	11,0	9,9
						14	771	692	79	11,4	10,2

TABLA CIII

Temp. 2° C						Temp. 25° C					
N.°	$c_1 . 10^5$	$c . 10^5$	$s . 10^5$	r	r_1	N.°	$c_1 . 10^5$	$c . 10^5$	$s . 10^5$	r	r_1
1	44	20	24	120,0	54,5	1	28	14	14	100,0	50,0
2	68	35	33	94,3	48,5	2	54	31	23	74,2	42,6
3	86	48	38	79,2	44,7	3	87	55	32	58,2	36,8
4	117	72	45	62,5	38,4	4	134	93	41	44,1	30,6
5	160	109	51	46,8	31,9	5	218	167	51	30,5	23,4
6	240	183	57	31,1	23,7	6	320	263	57	21,6	17,8
7	353	292	61	20,8	17,3	7	411	351	60	17,1	14,6
8	402	340	62	18,2	15,4	8	517	455	62	13,6	12,0
9	467	404	63	15,6	13,5	9	605	534	71	13,3	11,7
10	562	493	69	14,0	12,3						
11	682	605	77	12,7	11,2						

Tabla DIII

Temp. 2° C						Temp. 25° C					
N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1	N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1
1	26	11	15	136,3	57,7	1	26	14	12	85,7	46,1
2	42	20	22	110,0	52,4	2	53	33	20	66,6	37,7
3	65	35	30	85,7	46,1	3	100	70	30	42,8	30,0
4	80	46	34	73,9	42,5	4	154	116	38	32,7	24,7
5	102	63	39	61,9	38,2	5	190	148	42	28,4	22,1
6	146	101	45	44,5	30,8	6	272	224	48	21,4	17,6
7	234	183	51	27,8	21,8	7	408	355	53	14,9	13,0
8	291	238	53	22,3	18,2	8	480	425	55	12,9	11,4
9	384	329	55	16,7	14,3	9	564	505	59	11,7	10,4
10	501	440	61	13,8	12,2						
11	564	497	67	13,5	11,9						

Tabla EIII

Temp. 2° C						Temp. 25° C					
N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1	N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1
1	33	12	21	175,0	63,6	1	28	12	16	133,3	57,7
2	48	19	29	152,6	60,4	2	50	23	27	117,4	54,0
3	63	27	36	133,3	57,1	3	64	31	33	106,4	51,5
4	96	49	47	95,9	48,9	4	98	54	44	81,5	44,9
5	141	85	56	65,9	39,7	5	133	82	51	62,2	38,3
6	226	162	64	39,5	28,3	6	184	126	58	46,0	31,5
7	327	259	68	26,2	20,8	7	206	146	60	41,1	29,1
8	425	355	70	19,7	16,5	8	266	202	64	31,7	24,0
9	502	431	71	16,5	14,1	9	314	248	66	26,6	21,0
10	591	516	75	14,5	12,7	10	431	362	69	19,1	16,0
						11	584	513	71	13,8	12,1
						12	702	625	77	12,3	10,9

TABLA FIII

Temp. 2° C						Temp. 25° C					
N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1	N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1
1	18	8	10	125,0	55,5	1	14	6	8	133,3	57,1
2	55	28	27	96,4	49,1	2	43	22	21	95,4	48,8
3	83	47	36	76,6	43,4	3	81	47	34	72,3	42,0
4	146	98	48	49,0	32,9	4	118	76	42	55,2	35,6
5	242	186	56	30,1	23,1	5	180	130	50	38,4	27,8
6	347	287	60	20,9	17,3	6	248	193	55	28,5	22,2
7	444	382	62	16,2	13,9	7	350	291	59	20,3	16,9
8	586	519	67	12,9	11,4	8	580	517	63	12,2	10,8
9	704	626	78	12,4	11,1	9	603	536	67	12,5	11,1
						10	704	629	75	11,9	10,6

TABLA GIII

Temp. 2° C						Temp. 25° C					
N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1	N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1
1	26	12	14	116,6	53,8	1	21	11	10	90,9	47,6
2	51	27	24	88,9	47,0	2	54	33	21	63,6	38,9
3	76	44	32	72,7	42,1	3	105	73	32	43,8	30,5
4	146	102	44	43,1	30,1	4	168	127	41	32,3	24,4
5	244	193	51	26,4	20,9	5	256	208	48	23,1	18,7
6	382	327	55	16,8	14,4	6	347	295	52	17,6	15,0
7	443	387	56	14,5	12,6	7	478	423	55	13,0	11,5
8	530	473	57	12,0	10,7	8	545	489	56	11,4	10,3
9	630	569	61	10,7	9,7	9	641	584	57	9,8	8,9
10	704	632	72	11,4	11,2	10	685	621	64	9,6	6,8

TABLA HIII

Temp. 2° C						Temp. 25° C					
N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1	N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1
1	19	7	12	171,4	63,1	1	26	12	14	116,6	53,8
2	37	16	21	131,2	56,7	2	44	22	22	100,0	50,0
3	63	31	32	103,2	50,8	3	81	47	34	72,3	42,0
4	104	60	44	73,3	42,3	4	137	91	46	50,5	33,6
5	158	105	53	50,5	35,5	5	209	154	55	35,7	26,3
6	201	144	57	39,6	28,3	6	257	199	58	29,1	22,5
7	298	236	62	26,3	20,8	7	294	234	60	25,6	20,5
8	417	352	65	18,5	15,6	8	348	286	62	21,7	17,8
9	444	377	67	17,7	15,1	9	440	376	64	17,0	14,5
10	538	464	74	15,9	13,7	10	591	519	72	13,9	12,2

TABLA JIII

Temp. 2° C						Temp. 25° C					
N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1	N.°	$c_1.10^5$	$c.10^5$	$s.10^5$	r	r_1
1	19	7	12	171,4	63,1	1	48	29	19	65,5	39,6
2	41	17	24	141,3	58,5	2	110	78	32	41,0	29,1
3	60	28	32	114,3	52,4	3	181	139	42	30,2	23,2
4	85	46	39	84,8	45,9	4	292	241	51	21,2	17,4
5	93	52	41	78,8	44,1	5	386	331	55	16,6	14,2
6	137	89	48	53,9	35,0	6	417	359	58	16,1	13,9
7	234	179	55	30,7	23,5	7	621	562	59	10,5	9,5
8	296	239	57	23,8	19,2	8	730	669	61	9,1	8,3
9	404	345	59	17,1	14,6						
10	499	439	60	13,6	12,0						
11	621	557	64	11,5	10,3						
12	730	654	76	11,6	10,4						

Del estudio de las Tablas III y gráficas correspondientes, puede deducirse que las adsorciones relativas varían con la concentración en equilibrio de una manera regular y continua, en el sentido de decrecer cuando crece c. La pendiente de las curvas va siendo cada vez menor al crecer la concentración inicial y, en los puntos correspondientes a la parte regular de la adsorción, puede considerarse

que, al crecer la concentración, la adsorción relativa tiende a un valor límite. Sin embargo, en algunas curvas puede verse que, en la parte irregular, la adsorción relativa tiende, nuevamente, a crecer.

Las menores adsorciones relativas, al aumentar la temperatura, parecen ser debidas a la menor capacidad de retención del adsorbente, determinada por la mayor agitación térmica de las moléculas.

Las curvas de adsorbabilidad presentan un carácter análogo a las anteriores, con la particularidad de tener una variación de pendiente menos pronunciada que aquéllas. También se observa en éstas su carácter asintótico y es posible notar en algunas la irregularidad de las soluciones más concentradas.

En líneas generales, las gráficas son comparables de unos colorantes a otros. Puede observarse que, para concentraciones iniciales iguales, la adsorbabilidad es tanto mayor, cuanto menor es la solubilidad del colorante, si aceptamos como solubilidad aproximada la obtenida por el procedimiento descrito en el apartado *d*) *Soluciones* (1).

A una temperatura determinada, la presión osmótica de una solución saturada es la correspondiente a la presión de condensación del soluto. Por tanto, de dos solutos a una concentración igual, se encuentra más cerca de la condensación el que tenga una menor solubilidad. Desde este punto de vista, no es difícil suponer la razón por la que se produce la «condensación capilar» a una concentración que es, para todas las sustancias, aproximadamente, la misma fracción de la concentración de saturación, ya que la «condensación capilar» se produce por debajo de la presión de condensación con arreglo a la ecuación de Thomson. Viene a confirmarse, por tanto, una vez más, la antibasia predicha teóricamente entre adsorbabilidad y solubilidad (5).

Comparando las curvas r_1 y r'_1 referentes a 2° y 25° C, observamos que la adsorbabilidad disminuye con la temperatura. Esta es la primera prueba que obtenemos del carácter predominantemente físico del fenómeno. Podría, sin embargo, relacionarse esta disminución de la adsorbabilidad con el aumento de solubilidad del colorante, al aumentar la temperatura. Más adelante, veremos que esta duda puede ser desvanecida por los resultados obtenidos en los calores de adsorción.

Puede observarse también que en las curvas a 25° C el punto de transformación se ha desplazado hacia la región de las mayores concentraciones, es decir, que el fenómeno de condensación se pre-

senta después. Es lógico que así sea, pues a mayor temperatura corresponderá una mayor presión osmótica de condensación y se tardará más en llegar a la presión suficiente para que ésta se realice.

Se ha intentado representar r y r_1 en función de c y c_1, respectivamente, en papel logarítmico y en semilogarítmico. En ninguno de los dos casos se obtiene una recta, aun limitando la representación a la parte regular del fenómeno. Este hecho descarta la idea de que las variaciones de r con c o de r_1 con c_1 puedan obedecer a una función potencial de exponente constante, o a una exponencial sencilla.

Isoterma sencilla de Langmuir e isotermas análogas.—El conjunto de ecuaciones deducidas por I. Langmuir, de las que hemos dado una idea en la parte teórica (6), presenta, ante nosotros, como más interesante y más cómoda de aplicar la ecuación sencilla

$$s = \frac{s_\infty \, c}{K + c} \qquad \text{(VIII)}$$

Diversos pueden ser los caminos de cálculo de las constantes s y K de esta ecuación, como diversos pueden ser los de comprobar hasta qué punto se cumple la ecuación hallada.

Seguimos el procedimiento descrito por nosotros (7). Damos, como ejemplo, las gráficas correspondientes a los colorantes B y C y a los ácidos benzoico y salicílico (*).

Puede observarse que a la parte regular de las isotermas le corresponde, en las gráficas IV, un eje proyectivo, aproximadamente, recto.

Aunque, desde el punto de vista teórico, es casi seguro que la ecuación sencilla de Langmuir no puede aplicarse con rigor al caso aquí estudiado, no es fácil decidir si las discrepancias de las gráficas respecto a las rectas reflejan tal invalidez o si caen dentro de los límites de error de los datos experimentales.

Las gráficas correspondientes a los ácidos benzoico y salicílico dejan muy poco que desear, desde el punto de vista de la ecuación simple de Langmuir.

(*) La gráfica correspondiente al colorante A se dió en (6).

Las deducciones de Brunauer para la adsorción de gases y vapores por el carbón, conducen a la fórmula (XXXL) (7), igual a la de Langmuir que nos ocupa. Comprobamos, pues, en nuestras soluciones lo que Brunauer y sus colaboradores dedujeron y comprobaron para gases y vapores.

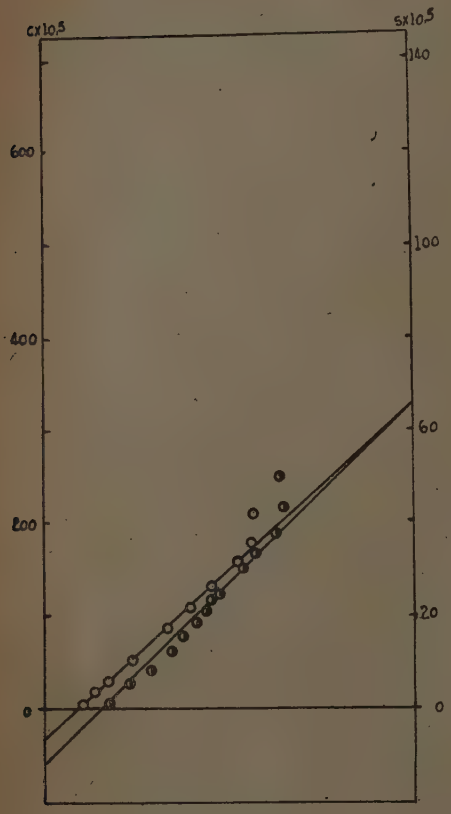


GRAFICO BIY

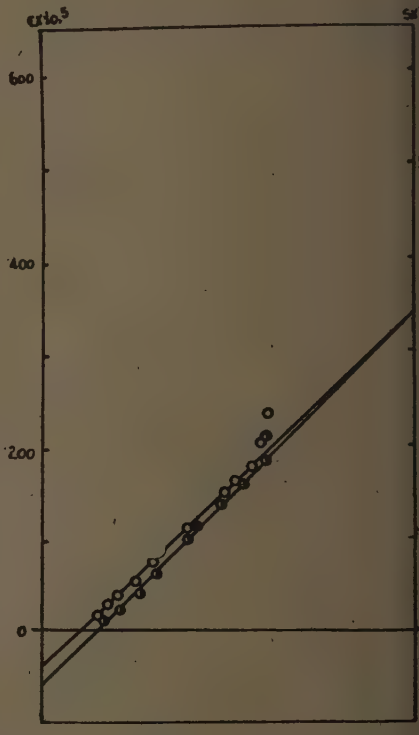


GRAFICO CIV

Se comprueba, además, que una parte de la isoterma tiende a la saturación y que de no cambiar, en la región de mayores concentraciones, la forma de producirse el fenómeno se llegaría a esa saturación.

Con las gráficas IV calculamos las constantes s_∞ y k, prescindiendo de la parte irregular. A continuación damos los valores encontrados en cada caso.

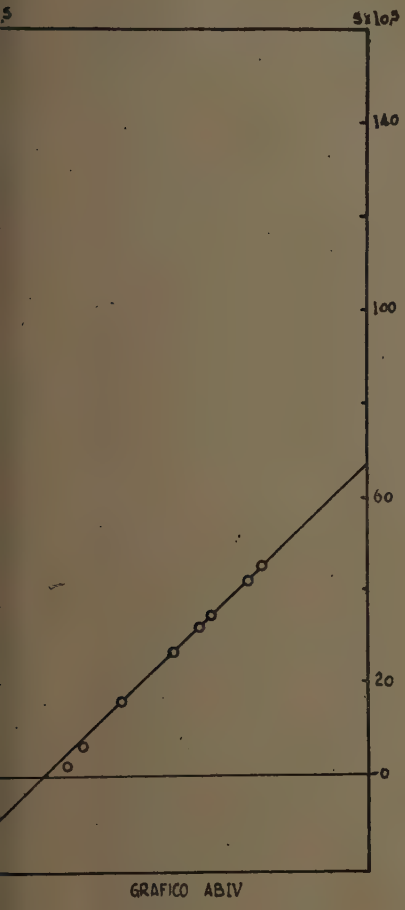


GRAFICO ABIV

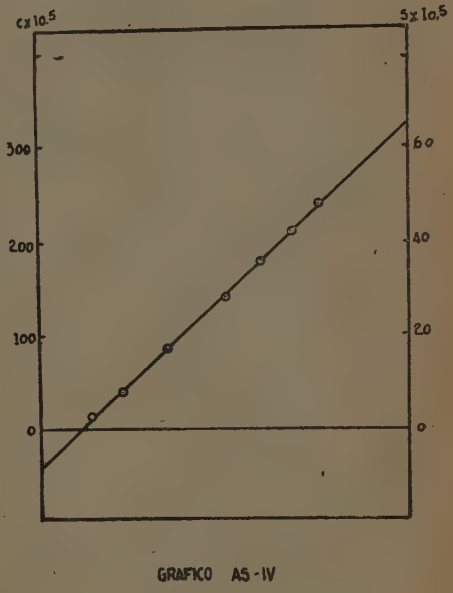


GRAFICO AS-IV

TABLA 2

Sustancia	$s_\infty .10^5$	$k.10^5$ 2° C	$k.10^5$ 25° C
Colorante A	76	50,5	52,5
Idem B	66	31,5	71,5
Idem C	69	38,0	60,0
Idem D	61	36,0	62,5
Idem E	76	30,5	43,5
Idem F	69	43,0	53,5
Idem G	62	42,5	66,0
Idem H	72	38,0	56,0
Idem J	64	29,0	78,5
Acido Benzoico	67	51,0	
Acido Salicílico	65	43,0	

Puede observarse que los valores encontrados para s_∞ son iguales a las dos temperaturas, lo que nos demuestra que el valor de saturación depende, en cada caso, de la superficie adsorbente. En nuestras soluciones este valor oscila entre $61,10^{-5}$ y $76,10^{-5}$.

Las isotermas de Ockrent (8), Perrin (9), Volmer (10) y la citada (XXIX) de Brunauer, no son más que diferentes formas de presentar la isoterma sencilla de Langmuir.

Otras isotermas de Langmuir.—Por la naturaleza heterogénea de la superficie adsorbente empleada, no sería extraño que la ecuación (VIII) (7) interpretara aún mejor la parte regular de las isotermas, pero no es posible hacer un cálculo que pueda informarnos del número de fracciones que habrían de tomarse y todavía sería más difícil, una vez decidido este extremo, calcular las constantes para cada una de ellas. Por otra parte, la buena coincidencia de la parte regular de las isotermas con la ecuación (VI) (7) nos demuestra que las correcciones, caso de ser necesarias, representarían un orden de magnitud despreciable, comparado con el admitido para los errores experimentales, mientras que, por la propia naturaleza de la ecuación, quedaría también sin resolver cuantitativamente la parte irregular de las isotermas.

En nuestro trabajo previo (11) discutimos los casos propuestos por Langmuir en que podría situarse la adsorción que nos ocupa. Llegamos entonces a la conclusión de que la mayor parte de la

isoterma podría interpretarse por medio de una ecuación de la forma

$$s = \frac{abc + abfc^2}{1 + ac + abc^2} \qquad \text{(IX)}$$

que es una variante de la ecuación (IX) (7), especialmente modificada para poder ser aplicada a soluciones. Para las ecuaciones deducidas en aquel trabajo encontramos los siguientes valores para los parámetros:

Rojo de alizarina	$a=2610$	$b=7{,}66.10^{-4}$	$f=-15{,}0$
Anaranjado de alizarina...	$a=2000$	$b=7{,}20.10^{-4}$	$f=-11{,}3$
Verde brillante..	$a=2400$	$b=7{,}20.10^{-4}$	$f=-13{,}6$

Aplicando el mismo procedimiento que en el trabajo previo, hemos buscado las ecuaciones correspondientes a los datos experimentales de éste. En todos los casos el parámetro f resultó negativo. Veamos qué significado puede tener este signo. De la fórmula original de Langmuir, citada en la parte teórica (7), se deduce que el valor teórico de este parámetro es

$$f = \frac{2\,\sigma_2 \times 43{,}75 \times 10^{-6}}{\sqrt{MT}} \cdot K \qquad \text{(X)}$$

en donde M es el peso molecular de la sustancia adsorbida, T la temperatura absoluta, K la constante de proporcionalidad entre la concentración y la presión osmótica y σ_2 la relación $\frac{\alpha_2}{\nu_2}$, llamada «vida relativa», entre el coeficiente de reflexión α_2 para espacios elementales que contienen una sola molécula y la velocidad de evaporación ν_2 para espacios que contienen dos moléculas. Ninguna de estas cantidades puede ser negativa. Por tanto, el valor negativo f carece de sentido físico. Esto aparte de que no hay razón teórica para suponer que los espacios elementales del carbón activo hayan de retener uniformemente un número determinado de moléculas. Es decir, que aunque desde el punto de vista estrictamente matemático pueda llegarse a una fórmula que satisfaga los datos experimentales, ésta, desde el punto de vista físico, es exclusivamente empírica y carece de la generalidad necesaria para poder dar una explicación

al fenómeno. Renunciamos, por tanto, a explicar por este camino nuestros datos experimentales.

La isoterma propuesta por Fishbeck y colaboradores (12), deducida de la ley de acción de masas, no es más que un caso intermedio entre las isotermas de Langmuir (VIII) y (IX).

Las consideraciones teóricas en que se basa la deducción de la isoterma (X) (7) de Langmuir para adsorción multimolecular la hacen, aparentemente, interesante para tratar de explicar en su totalidad nuestros datos experimentales. Esta isoterma presenta los mismos inconvenientes de cálculo que la (IX), pues el número de términos del denominador ha de decidirse por tanteo. Aun así, hemos intentado aplicarla tomando sucesivamente tres, cuatro y cinco términos, pero en ningún caso hemos obtenido la regularidad y la coincidencia deseada.

No creemos necesario insistir en que la porosidad y la heterogeneidad de la superficie adsorbente utilizada hacen imposible que las deducciones teóricas de Langmuir se cumplan en este caso, ya que fueron hechas para superficies con ciertas condiciones de «idealidad», que el carbón activo no cumple.

Isoterma de Magnus.—La aparición en la ecuación (IX), aplicada a nuestros resultados experimentales, de un término correctivo negativo nos hizo pensar en una adsorción de tipo polar como la que prevé la teoría de Magnus. En ésta hay ya términos correctivos para la acción de repulsión entre las moléculas adsorbidas. No tendría nada de particular la existencia de esta repulsión entre moléculas de gran magnitud, y que, por su constitución, han de tener un momento dipolar propio. Mas aún, si tenemos en cuenta estos dos hechos: *a*) Por el mecanismo que hemos estudiado en la parte teórica puede modificarse y aun producirse este momento dipolar; *b*) Es indudable para nosotros que las moléculas del cuerpo disuelto están solvatadas, probablemente en alto grado, lo que aumenta la polarización de la molécula así formada, ya que el disolvente utilizado es el agua. En las condiciones en que nosotros trabajamos, creemos más en una adsorción regular de moléculas solvatadas, que en una adsorción diferencial de solvente y soluto. Para comprobar si la isoterma de Magnus puede explicarnos los casos de adsorción estudiados por nosotros, seguimos el camino siguiente:

Aceptamos, en principio, como valor de saturación el valor s_∞ encontrado en la representación proyectiva (gráficas IV). Este es

el valor k_2 de la ecuación de Magnus. Aceptando la proporcionalidad entre s y c en la zona de las grandes diluciones, tomamos la pendiente de la curva $s-c$ en el primer punto experimental como valor de $\frac{1}{k_1 k_2}$. Con esto nos queda por calcular el parámetro k_3. Este se ha calculado en cada caso resolviendo la ecuación

$$c = \frac{s}{k_1 k_2}\left(\frac{1}{1-\frac{s}{k_2}} + k_3 s\right) \qquad \text{(XI)}$$

para la incógnita k_3 y tomando como valor la media de los hallados sustituyendo, sucesivamente, los pares de valores experimentales c, s. Naturalmente que no se llega a sustituir ningún valor de s que pueda hacer negativa la diferencia $k_2 - s$. Es decir, que si bien no nos limitamos a la parte regular de la curva en casi todos los casos nos quedamos muy cerca de su límite superior. Una vez conocidos los tres valores k_1, k_2 y k_3 se hace con ellos el cálculo de s mediante los valores s, c experimentales y se ve si las diferencias, para la parte regular de la curva, están dentro de los errores experimentales aceptados. En caso contrario, se modifican, ligeramente, los valores de k_1 y k_2 y se repite el cálculo. Con este procedimiento, casi hemos eliminado el tanteo. Así hemos conseguido encajar en una fórmula, para cada colorante y temperatura, los resultados experimentales y, como término de comparación, los de los ácidos benzoico y salicílico.

Los valores encontrados son los siguientes:

TABLA 10

Temperatura	2° C			25° C		
Sustancia	k_1	$k_2.10^5$	k_3	k_1	$k_2.10^5$	k_3
Colorante A	1973	76	1	1842	76	1206
Idem B...	2894	66	25	2727	66	7324
Idem C...	2608	69	30	2318	69	2842
Idem D...	2787	61	16	2623	61	5786
Idem E...	3286	76	8	2894	76	1000
Idem F...	2319	69	0,04	2029	69	11
Idem G...	2419	62	80	2258	62	3405
Idem H...	2638	72	17	2500	72	1729
Idem J	3437	64	100	3125	64	8851
Ac. benzoico	1791	67	132			
Ac. salicílico	2307	65	28			

Con estos valores de los parámetros se obtienen las isotermas de Magnus correspondientes. Ya hemos visto en la parte teórica que las isotermas pueden presentarse en dos formas distintas (XX) y (XXIII). La más cómoda para el cálculo es la (XXIII) que da c despejado. En cada isoterma así escrita hemos ido sustituyendo los valores encontrados de s y hemos calculado los de c. Con los pares de valores s observado y c calculado se han trazado las curvas continuas de las gráficas I (1). La comparación de estas curvas continuas con los puntos experimentales nos señalan un buen acuerdo entre los valores calculados con las isotermas de Magnus y los experimentales, en la parte regular de las isotermas, pero no nos resuelve la parte correspondiente a las mayores concentraciones.

Sin embargo, no debe darse a esta coincidencia un valor absoluto. En primer lugar, porque la teoría de Magnus es una hipótesis con la que se interpretan hechos experimentales difíciles de explicar sin ella, si se piensa en una superficie uniforme, pero que pueden resultar comprensibles si puede demostrarse la heterogeneidad de la superficie adsorbente. En segundo lugar, porque las constantes de las isotermas no pueden obtenerse por un cálculo directo y teórico. En tercer lugar, porque el parámetro k_3 debería disminuir al aumentar la temperatura, mientras que en nuestros resultados varía en sentido contrario. Sin embargo, el hecho de aparecer positivo en todos los casos el valor de k_3, demuestra que existe repulsión entre las moléculas o que, al menos, hay un factor que en una parte de la isoterma retarda la adsorción.

Isoterma de Bangham y Fakhoury.—Esta isoterma está deducida teniendo en cuenta un factor cohesivo i entre las moléculas de la fase absorbida, que en el estado ideal valdría la unidad. Como una comprobación más de las afirmaciones que venimos haciendo, hemos aplicado a nuestros resultados experimentales la isoterma de Bangham, puesta en la forma

$$\log c = i \log \frac{s}{s_\infty - s} + i \frac{s}{s_\infty - s} + W \qquad \text{(XII)}$$

Adoptamos como valor de s_∞ el determinado en las representaciones proyectivas (gráficas IV). Así es posible calcular el valor

$$X = \log \frac{s}{s_\infty - s} + \frac{s}{s_\infty - s} \qquad \text{(XIII)}$$

Si llevamos a una gráfica, como abscisas los valores de X y como ordenadas los de log c, en caso de cumplirse la ecuación (XII), se obtendría una recta de pendiente i y ordenada en el origen W. La gráfica que se da a continuación, ha sido construída con los resultados experimentales del colorante A, a 2° C. Puede observarse que la isoterma no se cumple ni aproximadamente.

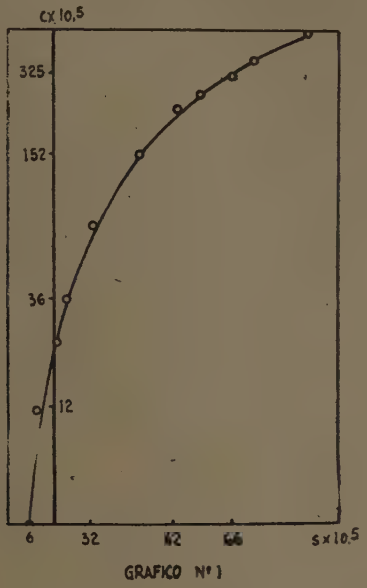


GRAFICO Nº 1

Otras isotermas.—Las isotermas de S. Bradley (13) y H. Bradley (14) no tienen un sentido físico definido que pueda explicar, teóricamente, el fenómeno que nos ocupa.

La isoterma exponencial y su semejante la de Schmidt (15) representan un intento de explicación de la adsorción, desde el punto de vista del equilibrio dinámico, pero son solamente un intento.

Después de la discusión que nos sugieren los calores de adsorción obtenidos, se discute la posibilidad de aplicar las ideas de Polanyi.

En cuanto a la aplicación a las soluciones de algunas de las ideas, apuntadas en la parte teórica, a base de las nuevas teorías sobre el problema de los enlaces, creemos que es prematura.

b) *Calores de adsorción.*—Al estudiar los errores hemos visto que los valores incluídos en las tablas II (1) no pueden utilizarse para una discusión cuantitativa. Estas medidas se han hecho solamente como un tanteo para comprobar el carácter físico del fenómeno y la heterogeneidad de la superficie, independientemente del resto del estudio. Aun así, en las tablas II pueden observarse tres hechos fundamentales: 1) Todos los calores de adsorción son positivos. 2) A temperatura constante, el calor molar de adsorción decrece cuando crece la cantidad adsorbida. 3) Para una misma cantidad adsorbida, el calor molar de adsorción decrece al aumentar la temperatura.

Los conocimientos que tenemos sobre adsorción y estos hechos experimentales nos inducen a pensar que la adsorción en solución por el carbón, de los colorantes estudiados, tiene el mismo carácter que una condensación de vapor. Este carácter físico de la adsorción está asegurado, en este caso, por el orden del calor de adsorción y por el sentido de su variación con la temperatura.

Si el fenómeno es predominantemente físico, es lógico que al aumentar la concentración disminuya el calor molar de adsorción. Pero puede observarse en las tablas II qué los valores de Q, en la región de las mayores diluciones, son anormalmente altos. Este hecho nos demuestra la heterogeneidad de la superficie, que contiene puntos de actividad superior, capaces de producir una absorción estática que, como la teoría predice, ha de ser tanto más ostensible, cuanto mayor sea la dilución y ha de traducirse al exterior por una mayor energía de unión.

c) *Las fuerzas de dispersión.*—La forma de las isotermas de adsorción, cuando ésta se debe a fuerzas de dispersión, ha sido descrita por Polanyi. Deben ser, al principio, rectilíneas, luego convexas respecto al eje de concentraciones, después cóncavas y, por último, en la «condensación capilar», nuevamente convexas.

En ninguno de los casos estudiados la isoterma encontrada coincide, en su forma, con esta descripción. La convexidad respecto al eje de concentraciones, descrita por Polanyi, supone una región en que habría de producirse un aumento de la adsorbabilidad. Por el contrario, nuestras curvas de adsorbabilidad demuestran que ésta misminuye continua y constantemente, en el transcurso de toda la parte regular de la isoterma. De otra parte, la teoría de Polanyi prevé un calor de adsorción invariable con la temperatura o, en el

caso de moléculas muy grandes, un aumento del efecto térmico con la temperatura. Nosotros encontramos una variación del calor molar de adsorción con la temperatura de signo contrario al previsto por Polanyi. Podemos deducir, por tanto, que en ninguno de los casos estudiados la adsorción es debida a esta clase de fuerzas.

d) *Resumen.*—Aceptamos que todas las ideas fundamentales concernientes a la adsorción pueden servir, como puntos de referencia, en un trabajo como el nuestro; pero, al intentar extender a soluciones las teorías sobre el fenómeno de adsorción, hemos tenido en cuenta que debíamos limitar nuestro análisis a buscar el encuadramiento de los resultados experimentales obtenidos dentro de ciertas hipótesis, para ver con qué extensión se cumplen éstas dentro del campo experimental.

En la discusión que precede, hemos ido estudiando a la luz de las teorías de Freundlich, Langmuir, Magnus, Bangham y Polanyi nuestros resultados experimentales. Excluída la idea de la existencia de fuerzas dispersivas en el fenómeno estudiado y demostrada la insuficiencia de la teoría de Freundlich para explicar los fenómenos de adsorción en solución, así como la hipótesis de Bangham, quedaban dos grupos de ideas fundamentales por estudiar: las de Langmuir y las de Magnus.

Hemos visto la buena coincidencia cuantitativa de las isotermas de Langmuir y Magnus con nuestros datos experimentales en la parte regular de las isotermas. En realidad ninguna de las dos teorías puede interpretar con todo rigor el fenómeno estudiado. Pero el gran número de generalizaciones que se han hecho de la isoterma sencilla de Langmuir y el hecho de presentarse en un gran número de casos como isoterma límite o aproximada de otras, si menos generales, más exactas, nos induce a aceptarla como interpretativa de la parte regular de nuestras isotermas experimentales, como tal caso límite de una isoterma que fuera más complicada y capaz de interpretar un fenómeno tan complejo como el de la adsorción sobre una superficie heterogénea y porosa.

En realidad, la hipótesis de Magnus no es más que un probable punto de partida para una formulación cuantitativa de la adsorción cuando pueda ésta estudiarse desde el punto de vista de la constitución electrónica de las sustancias que en ella intervienen.

Hay otras dos razones que nos inclinan a aceptar la isoterma sencilla de Langmuir. La deducción de que el fenómeno es predo-

minantemente físico, de una parte, y de otra, el sentido físico que tienen sus coeficientes, que pueden obtenerse directamente, sin tanteos, con arreglo a unos principios teóricos.

Debe tenerse en cuenta otro hecho que hace aún más complicado el fenómeno, cuando intentamos extender a soluciones las teorías deducidas para gases: la solvatación de las moléculas, Heyne y Polanyi (16) demostraron que el solvente es desplazado por el soluto de la superficie adsorbente. Unidas estas dos ideas, no debemos pensar, con algunos autores, que la adsorción se hace diferencialmente, sino que, por el contrario, el disolvente que pueda ser adsorbido lo es combinado con las moléculas del soluto.

Queda por dilucidar la parte que, hasta ahora, hemos venido llamando «irregular». Esta parte de las isotermas es, indudablemente, una condensación. No nos parece posible decidir si se trata de una condensación capilar o una adsorción en capas multimoleculares. En ningún caso nos ha sido posible encuadrar esta parte cuantitativamente en una ecuación. Las ideas más recientes sobre este problema nos inclinan a creer que se trata de una adsorción multimolecular.

Podemos, pues, considerar que la adsorción a grandes y medianas diluciones es monomolecular y a mayores concentraciones multimolecular. En cualquiera de las dos regiones la superficie adsorbe por medio de puntos de diferente actividad, algunos de los cuales pueden llegar a producir una adsorción estática, por lo que las ecuaciones de Langmuir deducidas adquieren un valor estadístico global y representan solamente una buena aproximación.

De estas consideraciones y de las consignadas en el transcurso de toda esta discusión, todas en relación con la parte teórica, podemos deducir las siguientes

CONCLUSIONES

1.ª Para soluciones en agua destilada de los colorantes punzó brillante R, violeta directo, eosinato amónico, rojo de alizarina, anaranjado de alizarina, violeta formilo, verde brillante, violeta cristal y anaranjado de difenilo, se han conseguido isotermas de adsorción a 2° y 25° C., con carbón activo Merck, de las siguientes características:

a) La cantidad adsorbida, por gramo de adsorbente, varía de forma regular y continua con la concentración en equilibrio, si se opera en las condiciones particulares que se detallan en nuestra parte experimental.

b) Las isotermas presentan una parte regular, con tendencia a llegar a una adsorción límite, en la que la capa adsorbida es monomolecular. Esta parte regular puede interpretarse cuantitativamente, desde el punto de vista estadístico global, con la ecuación isoterma sencilla de Langmuir, considerada como una ecuación límite.

c) Cuando se va a llegar a la saturación del adsorbente se presenta una condensación, que puede interpretarse como una adsorción multimolecular.

d) La cantidad adsorbida, por gramo de adsorbente, disminuye al aumentar la temperatura, cuando permanecen iguales las demás circunstancias.

2.ª La adsorbabilidad de las sustancias estudiadas cambian de forma regular y continua, en el sentido de decrecer al aumentar la concentración inicial. El valor de la adsorbabilidad tiende a un límite constante, mientras la adsorción no llega a convertirse en multimolecular, quedando demostrado que, para solutos distintos, la adsorbabilidad, a una concentración dada, es tanto mayor cuanto menor es la solubilidad del cuerpo disuelto. Se confirma, por tanto, la antibasia, teóricamente prevista, entre adsorbabilidad y solubilidad. También se ha observado que la adsorbabilidad disminuye al aumentar la temperatura.

3.ª El punto de transformación de la adsorción regular en condensación se presenta a una concentración que es, aproximadamente, la misma fracción de la concentración de saturación para todas las sustancias estudiadas. Este punto de transformación se desplaza hacia la región de las mayores concentraciones, cuando aumenta la temperatura.

4.ª Tanto las variaciones de la adsorbabilidad y la adsorción relativa con la temperatura, como el orden y variaciones de los calores molares de adsorción demuestran que el fenómeno estudiado es predominantemente físico.

5.ª Los calores de adsorción, anormalmente altos en la región de las grandes diluciones, demuestran la existencia de puntos de mayor actividad en la superficie del adsorbente, que se saturan rápidamente y producen una adsorción estática.

6.ª No es posible poner de manifiesto, en la adsorción de nuestras soluciones, las fuerzas dispersivas como causas de la misma. La mayoría de las previsiones teóricas para esta clase de fuerzas no se cumple.

7.ª Se demuestra que la ecuación de Freundlich no interpreta el fenómeno de adsorción en solución, cuando se opera entre límites amplios de concentración. Sin embargo, puede aplicarse con bastante rigurosidad al estudio de la variación isoterma de la adsorción, cuando se varía la masa de adsorbente y no la concentración inicial.

8.ª Se generaliza, para el caso de nuestras soluciones, la suposición teórica de Langmuir, para cuerpos gaseosos, de que el valor de saturación en moles, para una misma cantidad de adsorbente, es el mismo para todos los gases, con independencia de su constitución y su magnitud moleculares.

Laboratorio de Química-Física.
Instituto «Antonio de Gregorio Rocasolano».
Universidad de Sevilla.

BIBLIOGRAFIA

(1) *J. R. Velasco y J. Oliver Ruiz.*—Estos ANALES, XLIII, 735 (1947).
(2) *Ben-ichi Tama-mushi.*—Bull. Chem. Soc., Japan, *8*, 120 (1933).
A. Boutaric.—J. Chim. Phys., *35*, 158 (1938).
J. Palacios y R. Salcedo.—Estos ANALES, XXXIX, 377 (1943).
(3) *O. Herzog y J. Alder.*—Z. physik. Chem., *57*, 835 (1906).
(4) *V. Aleixandre.*—Estos ANALES, XXXIX, 377 (1943).
(5) *Lundelius.*—Koll. Z., *26*, 245 (1920).
(6) *J. R. Velasco y J. Oliver Ruiz.*—Estos ANALES, XLIII, 327 (1947).
(7) *J. R. Velasco y J. Oliver Ruiz.*—Idem, XLIII, 197 (1947).
(8) *Ch. Ockrent.*—J. Chem. Soc., *40*, 1361 (1918).
(9) *J. M. Perrin.*—Ref. de M. A. Boutaric en J. Chim. Phys., *26*, 493 (1926)
(10) *Volmer.*—Ref. de M. A. Boutaric. Idem.
(11) *J. R. Velasco y J. Oliver Ruiz.*—Estos ANALES, XLI, 1409 (1945).
(12) *K. Fishbeck, H. Maas y H. Meisemheim.*—Z. physik. Chem., *171*, 385 (1934).
(13) *K. S. Bradley.*—J. Chem. Soc., 1799 (1936).
(14) *H. Bradley.*—J. Chem. Soc., 783 (1938).
(15) *H. G. S. Schmidt.*—Z. physik. Chem., *57*, 385 (1906).
(16) *Heyne y Polanyi.*—Z. physik. Chem., *132*, 384 (1929).

8. APLICACIONES ANALITICAS DE LA VALORACION DE SALES FERROSAS EN PRESENCIA DE IONES SULFOCIANICOS.—NOTA I. ESTUDIO DE LA VALORACION DE SAL FERROSA CON DICROMATO O PERMANGANATO EN PRESENCIA DE SULFOCIANURO.

por F. Burriel Martí y F. Lucena Conde.

SUMMARY

In this note we study the titration of ferrous sulphate in the presence of the potasium sulphocyanide. This titration is carried out with dichromate and permanganate, arriving at the conclusion that it is possible to carry it out correctly if the sulphocyanide is placed as a complex of a SCN Hg type, which is obtained by the simple addition of the theoric quantity of mercuric nitrate or sulphate. In the case of titration with permanganate, it is also necessary to add manganese sulphate and phosphoric acid, being very limited the quantity of sulphocyanide that can exist, which does not happen in the titration with dichromate.

La valoración de iones ferrosos en presencia de iones sulfociánicos se presenta como necesaria en ciertos procesos analíticos, debido a la especial afinidad de las sales férricas por el sulfocianuro para formar el $(SCN)_3Fe$; a nosotros se nos ha presentado la necesidad de realizar esta valoración en la determinación, entre otras, de iones cúpricos que presentamos en la nota II, en la valoración de mezclas de hierro y titanio en las rocas, así como en el estudio de la acción catalítica de los iones sulfociánicos en la reducción de sal férrica por el ácido sulfuroso, que presentaremos en próximas notas.

Nos proponemos valorar el ión ferroso por los procedimientos ordinarios de oxidación con permanganato, dicromato, iodato o sulfato cérico. Ahora bien, en condiciones normales, cualquiera de estos agentes oxida al sulfocianuro; en vista de lo cual el problema podríamos enfocarlo de diversos modos: Una solución sería hacer la valoración teniendo en cuenta la cantidad de oxidante empleada contra el sulfocianuro, cosa justificada en aquellos casos en que esta oxidación es cuantitativa. Pero si consideramos, por ejemplo, la reacción con permanganato:

$$5\,SCN^- + 6\,MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow 5\,CN^- + 6\,Mn^{++} + 4\,H_2O + 5\,SO^{=}$$

base de algunos procedimientos de valoración del sulfocianuro (1), vemos que 1 c.c. de solución 0,1 N de sulfocianuro en reacción de precipitación, corresponden a 6 c.c. de permanganato en reacción de oxidación y, por tanto, la menor variación de la cantidad de sulfocianuro existente produciría grandes errores en la valoración del hierro.

Por otra parte, podría operarse precipitando el sulfocianuro con sal de plata, por ejemplo, que se separaría por filtración; pero, aparte de ser engorroso un tal procedimiento, presenta el inconveniente de que en esta filtración puede oxidarse el hierro ferroso que además es fuertemente adsorbido por el precipitado. Tampoco sería práctico, caso de ser posible, valorar en presencia del sulfocianuro potásico puesto en forma de precipitado suficientemente insoluble.

Estudio teórico de las condiciones de esta valoración.—Sabido es que los factores de mayor importancia que intervienen en la acción entre un oxidante y un reductor, es decir, en todo proceso de óxido-reducción, son sus potenciales respectivos, su concentración y la velocidad de reacción. Atendiendo al primer factor hemos de estudiar con preferencia la valoración con dicromato, cuyo potencial normal es menor que el del permanganato, no considerando por su potencial excesivamente alto la valoración con sulfato cérico o iodato potásico. Además, al operar con permanganato, rebajaremos su potencial mediante la adición de sal manganosa y aumentaremos simultáneamente el potencial reductor del sistema $Fe^{...}/Fe^{..}$ por adición de ácido fosfórico que elimina iones férricos. Todo lo anterior se ha de considerar con el fin de evitar la oxidación del sulfocianuro que acompañe al ión $Fe^{..}$.

Pero, sobre todo, el factor que tiene más interés e influencia sobre este proceso reductor es la variación de concentración de los iones reaccionantes. Al valorar con dicromato o permanganato, el reactivo valorado se añade sobre una solución conteniendo $Fe^{..}$ y SCN^- que pueden ser oxidados según los siguientes esquemas:

$$Fe^{..} \rightarrow Fe^{...} \qquad SCN^- \rightarrow CN^- + SO_4^=$$

$$Cr_2O_7K_2 \rightarrow Cr^{...} \qquad MnO_4^- \rightarrow Mn^{..}$$

En el lugar donde caiga la gota de reactivo oxidante éste actuará primero sobre el reductor más potente que encuentre, y el potencial reductor depende no sólo del potencial normal (que nos es fa-

vorable por serlo mayor el del Fe^{++} que el del SCN^-), sino también, y según la clásica ecuación de Peters, de las concentraciones relativas de Fe^{++} y SCN^-. Por tanto, para poder hacer la valoración del Fe^{++} sin que se oxide el sulfocianuro, tendremos que disminuir la concentración de éste hasta tal punto que en ningún momento su potencial reductor sea superior al del ión ferroso.

Enmascaramiento de los iones sulfociánicos.—De todos los procedimientos que tenemos a nuestra disposición para disminuir la concentración del ión sulfociánico el más apropiado es, sin duda, el que consiste en transformarlo en forma de complejo soluble poco disociado. De todos los complejos que el SCN^- forma nos hemos fijado preferentemente en los de mercurio divalente.

Consideremos dos soluciones, una de SCNK y otra de $(NO_3)_2Hg$, de igual normalidad en reacciones de precipitación. Si en un vaso colocamos A c.c. de la solución de $(NO_3)_2Hg$ y con una bureta dejamos caer gota a gota la solución de SCNK hasta que aparezca un color rosáceo (para lo cual hemos añadido unos centímetros cúbicos de alumbre férrico), habremos empleado también A c.c. de esta solución. En el vaso se ha formado $(SCN)_2Hg$, precipitado blanco. Si añadimos un exceso de SCNK hasta un total de 2 A c.c. el precipitado se disolverá, formándose el complejo $((SCN)_4Hg)''$ soluble. Por otra parte, si al precipitado de $(SCN)_2Hg$ obtenido con A c.c. de soluciones equinormales de nitrato mercúrico y sulfocianuro potásico añadimos A c.c. de solución de sal mercúrica el precipitado se disolverá lentamente formándose un complejo tipo $NO_3—Hg—SCN$, según distintos investigadores (2). Vemos, pues, que al añadir a una solución conteniendo sulfocianuro nitrato mercúrico, primero se formará $((SCN)_4Hg)^=$, el cual contiene suficientes iones SCN^- para colorear de rojo una solución férrica por formación de $(SCN)_3Fe$, a continuación se forma el precipitado $(SCN)_2Hg$, el cual produce en la disociación de la pequeña fracción disuelta, tan pocos iones SCN^- que no colorean a la sal férrica y, finalmente, por adición de más sal mercúrica se forma el complejo $SCNHgNO_3$ por disolución del precipitado anterior que, desde luego, no colorea la sal férrica y evidentemente da todavía menos iones sulfocianuros que el precipitado anterior.

Teniendo en cuenta los hechos anteriores vamos a estudiar separadamente la valoración con dicromato y permanganato.

Valoración con dicromato.—En esta valoración no podemos utilizar como indicador externo el ferricianuro, ya que éste produce un precipitado amarillo con el Hg^{++}, a pesar de estar en forma compleja, que evita la formación del ferricianuro ferroso.

De los indicadores internos, mucho más cómodos por lo demás, que actualmente son utilizados, sólo disponemos en nuestros laboratorios de la difenilamina. Este indicador tiene el inconveniente de que su acción es perturbada por la presencia de sales mercúricas (3), perturbación que no existe, sin embargo, si el mercurio está en forma compleja, por lo cual evitaremos siempre un exceso de este catión. No hay duda de que sería mucho más conveniente utilizar otros indicadores, como el ácido difenil-amino-sulfónico o fenantrolina ferrosa, cuya acción no es molestada por las sales mercúricas, pero estos indicadores no existen actualmente en nuestros laboratorios.

Operamos con las siguientes disoluciones:

Solución de SCNK, aproximadamente 0,2 N (20 grs. SCNK purísimo en un litro de agua destilada) ó 0,5 N.

Solución de $(NO_3)_2Hg$, aproximadamente 0,2 M (preparada disolviendo 35 grs. de sal pura en 500 c.c. de agua destilada y 5 c.c. de ácido nítrico concentrado) ó 0,5 M.

Solución 0,10000 N de $Cr_2O_7K_2$.

Solución 1:4 de ácido sulfúrico.

Solución de ácido fosfórico $d=1,75$.

Solución de difenilamina: 1 gr. del producto puro en 100 c.c. de ácido sulfúrico concentrado.

Solución de sulfato ferroso: 35 grs. de sal pura cristalizada en un litro de agua destilada.

Primeramente, para ver la normalidad relativa de las soluciones de nitrato mercúrico y de sulfocianuro, valoramos 10 c.c. de la primera con la segunda, empleando como indicador sal férrica, en medio ligeramente sulfúrico, y encontramos que en esta valoración se emplean 22,1 c.c. de la solución de sulfocianuro. Por tanto:

10 c.c. $(NO_3)_2Hg$ con 22,10 c.c. SCNK forman $(SCN)_2Hg$ y

10 c.c. » » 11,05 c.c. » » $(SCNHg)^+$

A continuación vamos a proceder a la valoración de sal ferrosa con dicromato. Esta valoración la hacemos del siguiente modo:

La solución ferrosa diluída a un volumen de unos 100 c.c. es acidulada con 10 c.c. de SO_4H_2 1:4 y 5 c.c. de PO_4H_3 $d=1,75$. A continuación se añaden tres gotas de difenilamina al 1 % y se valora con dicromato potásico 0,1 N hasta que la solución vire del verde claro característico del $Cr^{...}$ al verde violeta de la forma oxidada del indicador; de la cantidad de dicromato empleada se deducen 0,05 c.c. empleados en el viraje (corrección de indicador).

Según esta técnica valoramos 10 c.c. de la solución de SO_4Fe que hemos preparado, que gastan 13,5 c.c. $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N.

A continuación procedemos a la valoración de distintas soluciones, todas las cuales contienen 10 c.c. de la sal ferrosa y 5 c.c. de la solución de nitrato mercúrico; las cantidades de SCNK puestas son variables. Seguimos en la valoración la técnica anterior:

TABLA I

cc. SCNK 0,5 N	cc. $(NO_3)_2Hg$ 0,5 M	Compuestos de Hg presentes	cc. $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N gastados	Observaciones
		$(NO_3)_2Hg$ y		El viraje es del verde
1	5	SCN-Hg-NO_3	13,5	al azul negro caracterís-
2	5		13,4	tico de la difenilamina
3	5		13,5	en presencia de sal
4	5		13,5	mercúrica.
5	5	$SCNHgNO_3$	13,5	Viraje normal, sin precipitación.
6	5		13,5	Buen viraje sobre fondo
7	5		13,4	de precipitado de
8	5	SCNHg-NO_3 y	13,6	$(SCN)_2Hg$, precipitado
9	5	$(SCN)_2Hg$	13,5	que aumenta con
10	5		13,6	la cantidad de SCN'
11	5	$(SCN)_2Hg$ $((SCN)_4Hg)^{--}$		No hay viraje; el SCNK es oxidado.

Vemos que tanto el $(SCN)_2Hg$ como su disolución en $(NO_3)_2Hg$ no perturban en la valoración de las sales ferrosas con dicromato. Pero conforme ya indicábamos los mejores rssultados se obtienen a igualdad de concentraciones de sal mercúrica y sulfocianuro, ya que de este modo no hay precipitado ni exceso de sal mercúrica que pueda cambiar o entorpecer el viraje. Sin embargo, como vemos en la tabla anterior, las condiciones en que hay que operar son suficientemente amplias como para ser prácticas.

Teniendo en cuenta los anteriores resultados hacemos las siguientes valoraciones de comprobación, en todas las cuales se ponen cantidades equimoleculares de SCN^- y Hg^{--}.

a) Con cantidades de SO_4Fe constantes, 10 c.c. de solución 0,1335 N.

TABLA II

cc. SCNK 0,2 N	cc. $Cr_2O_7K_2$ 0,10000 N gastados	OBSERVACIONES
5	13,35	En ningún caso hay producción de precipitado, existe un buen viraje del verde al violeta y, como se ve, los errores son prácticamente nulos.
10	13,36	
20	13,35	
30	13,34	
40	13,35	
50	13,35	

b) Con cantidades de Fe^{--} variables.

Se opera en presencia de 10 c.c. de SCNK 0,2 N en todos los casos y 10 c.c. de Hg^{--} 0,2 M (en forma de nitrato en las 1.ª, 3.ª y 5.ª, y en forma de sulfato en las 2.ª y 4.ª).

TABLA III

Fe^{++} puesto grs.	$Cr_2O_7K_2$ 0,10000 N cc. gastados	Fe^{++} hallado grs.	Error °/₀
0,0372	6,65	0,0371	—0,2
0,0745	13,35	0,0745	0,0
0,1490	26,70	0,1490	0,0
0,1863	33,35	0,1863	0,0
0,2236	40,00	0,2233	—0,1

c) Con cantidades variables de Fe^{++} y SCNK.

TABLA IV

Fe^{++} puesto grs.	cc. SCNK 0,2 N	cc. $Cr_2O_7K_2$ 0,10000 N gastados	Fe^{++} hallado grs.	Error °/₀
0,0403	2,5	7,20	0,0402	—0,2
0,0806	5,0	14,45	0,0806	0,0
0,1613	10,0	28,85	0,1610	—0,1
0,2420	15,0	43,30	0,2417	—0,1
0,2823	25,0	50,50	0,2819	—0,1
0,3226	50,0	57,70	0,3220	—0,1

Todas las tablas anteriores demuestran que por el método que exponemos es posible valorar sal ferrosa en presencia de grandes cantidades de SCNK.

Perturbación de los iones cloruro.—El cloruro mercúrico no produce debido a su escasa ionización, de un modo cuantitativo los complejos y precipitados de que hacemos uso en esta valoración. Así, por ejemplo, una solución de sulfocianuro férrico no es totalmente decolorada por una disolución de cloruro mercúrico. Si intentamos hacer la valoración estudiada enmascarando el sulfocianuro con esta

sal mercúrica nos encontramos con que aquél es oxidado. Ahora bien, como quiera que en presencia de iones cloruro todas las sales mercúricas normalmente disociadas son convertidas en cloruro, de ahí que, conforme hemos observado, la presencia de cantidades notables de clorión es perjudicial en esta valoración.

Valoración con permanganato.—Una vez estudiada la valoración de sulfato ferroso con dicromato en presencia de sulfocianuro veamos lo que ocurre en la valoración con permanganato.

Como base para este método vamos a operar igual que hemos hecho en la valoración con dicromato enmascarando el SCN' con una cantidad equimolecular de nitrato o sulfato mercúricos.

Si nosotros tomamos 5 c.c. de sulfocianuro potásico 0,1 N diluído a 50 c.c. y le añadimos en medio sulfúrico 5 c.c. de $(NO_3)_2Hg$ 0,1 M, al adicionar una gota de permanganato potásico 0,1 N la solución toma un color rosado que va desapareciendo lentamente. Si hacemos igual tratamiento en presencia de dos gotas de disolución de difenilamina al 0,2 %, la solución toma el color violeta característico de este indicador en medio oxidante. Nada de esto ocurre si operamos en presencia de sulfocianuro sin adicionar sal mercúrica. Con esto parece resuelta la valoración con permanganato, pero si ahora tomamos una disolución de sulfato ferroso 0,1470 N, le añadimos 5 c.c. de SCNK 0,1 N, acidulamos y añadimos 5 c.c. de nitrato mercúrico 0,1 M, al valorar con MnO_4K 0,1 N hallamos:

5 c.c. SO_4Fe 0,1470 N emplean 9,00 c.c. MnO_4K 0,1 N; exceso 1,7 c.c.

10 c.c. SO_4Fe 0,1470 N emplean 17,20 c.c. MnO_4K 0,1 N; exceso 2,5 c.c.

Ante estos resultados tan altos sólo cabe pensar en la existencia de una acción catalítica del sistema Fe^{++}/Fe^{+++} sobre la oxidación permangánica del $SCN—Hg—NO_3$ de modo semejante a lo que ocurre en la oxidación del Cl'. De modo análogo a lo que se hace en la valoración de sal ferrosa en presencia de cloriones, nosotros utilizamos los dos factores a nuestra disposición: rebajar el potencial oxidante del sistema MnO_4^-/Mn^{++} y aumentar el potencial reductor

del sistema Fe^{+++}/Fe^{++} por medio de la mezcla fosfórico-manganosa. Utilizamos una mezcla concentrada de la siguiente composición:

70,5 grs. de SO_4Mn anhidro

200,0 c.c. de PO_4H_3 $d=1,75$

10,0 c.c. SO_4H_2 conc. $d=1,84$

Agua destilada hasta 500 c.c.

Procedemos a valorar distintos volúmenes de SO_4Fe 0,1110 N, en presencia de cantidades equimoleculares de SCNK y $(NO_3)_2Hg$, acidulando con sulfúrico y añadiendo en cada valoración 10 c.c. de la solución anteriormente indicada.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA V

SO_4Fe 0,1110 N cc.	Fe^{++} puesto grs.	SCNK 0,2 N cc.	MnO_4K 0,1 N cc. gastados (transformados)	Fe^{++} hallado grs.	Error %	OBSERVACIONES
10	0,0620	2	11,12	0,0621	+0,1	con indicador
10	0,0620	2	11,10	0,0620	0,0	sin indicador
10	0,0620	4	11,12	0,0621	0,1	con indicador
10	0,0620	5	11,12	0,0621	0,1	con indicador
20	0,1240	5	22,25	0,1242	0,1	con indicador
10	0,0620	6	11,18	0,0624	0,6	sin indicador
10	0,0620	8	11,27	0,0629	+1,4	con indicador
10	0,0620	10	11,35	0,0633	+2,0	con indicador
25	0,1549	10	28,15	0,1570	+2,0	sin indicador

Como se indica en la tabla empleamos generalmente indicador interno, ya que, al igual de lo que pasa en la valoración de Fe^{++} en presencia de Cl^-, si no se emplea, el punto final es menos claro por la rapidez con que desaparece el color rosado del permanganato. Como tal hemos utilizado tres gotas de solución sulfúrica de difenilamina al 1 %.

En los valores de la tabla anterior las cantidades de permanga-

nato están disminuídas en 0,05 c. c. empleados en el viraje del indicador.

De la tabla anterior deducimos que operando en presencia de sal manganosa y ácido fosfórico la valoración de sal ferrosa con permanganato en presencia de sulfocianuro puede hacerse con gran exactitud *siempre que la cantidad de SCNK sea a lo sumo de 5 c. c. de solución 0,2 N.*

Teniendo presentes los últimos estudios creemos recomendable la siguiente:

Técnica operatoria para valorar iones ferrosos en presencia de iones sulfociánicos.—A la solución que debe estar exenta de cloruros, y una vez acidulada con ácido sulfúrico, se añade una cantidad de nitrato o sulfato mercúrico aproximadamente igual en concentración molar a la que exista de SCN'. La adición de sal mercúrica debe hacerse de un golpe, por medio de una probeta por ejemplo, ya que si la adición es lenta y la cantidad de sufocianuro es grande puede precipitar $(SCN)_2Hg$ que sólo se disuelve lentamente al adicionar toda la sal mercúrica.

Si se ignora la cantidad de sulfocianuro existente se opera del siguiente modo: Se coloca en una bureta una solución de concentración arbitraria de nitrato mercúrico y se adiciona gota a gota sobre la solución a valor enrojecida con unos centímetros cúbicos de sulfato férrico normal, hasta decoloración, e inmediatamente se agrega un exceso igual al volumen empleado para decolorar; se agita y se deja en reposo unos minutos, con lo cual se disolverá (caso de producirse, lo que soló sucede si es grande la concentración de sulfocianuro) el precipitado (este precipitado no perturba en la valoración según hemos visto, pero molesta discretamente en la detección del punto final como ocurre con todo precipitado).

Una vez adicionada la sal mercúrica tenemos los dos casos estudiados:

a) Para valorar con dicromato se añaden a continuación 5 c. c. PO_4H_3 $d=1,75$ tres gotas de difenilamina al 1 % y se valora con $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N hasta que aparezca uno color violeta que no aumenta de intensidad con nuevas adiciones de dicromato. Se hace la corrección de indicador.

b) Para valorar con permanganato (lo que sólo debe hacerse en

presencia de cantidades de SCNK menores de 0,1 grs.) se añaden 10 c.c. de la solución $SO_4Mn—PO_4H_3$, que antes indicamos, y se valora con MnO_4K 0,1 N, mejor previa adición de tres gotas de difenilamina al 1 %.

CONCLUSIONES

Tras un estudio del enmascaramiento de los iones sulfociánicos llegamos a la conclusión de que los iones ferrosos pueden valorarse con dicromato o permanganato en presencia de sulfocianuro, siempre que se agregue una cantidad de iones mercúricos equivalentes a la de SCN^-. En la valoración con ambos reactivos se opera en presencia de ácido fosfórico y en la valoración con permanganato se añade además sal manganosa.

De los dos métodos que estudiamos consideramos mucho más recomendable la valoración con dicromato, que tiene sobre el empleo del permanganato las siguientes ventajas: el dicromato es sustancia tipo primario y, sobre todo, que puede emplearse en presencia de grandes cantidades de sulfocianuro, cosa que no ocurre con el permanganato en que, como hemos visto, existe una gran limitación. Por lo demás, la valoración con permanganato no tiene ninguna ventaja, ya que, generalmente, es conveniente el uso de un indicador para la clara detección del punto final.

Laboratorios de Química Analítica de la Universidad de Madrid y del C. S. de I. C.

BIBLIOGRAFIA

(1) *Jumeau.*—Jl. Pharm. et de Chim. 27, 193.
Jumeau.—Bull. Soc. Chim. (3), 9, 346, 1893.
Reinitzer y Pollet.—Zeits. anal. Ch. 81, 286, 1930.
(2) Mac *Murtry.*—J. Chem. Soc. (2), 55, 50, 1889.
Herty y Smith.—J. Am. Chem. Soc. 18, 906, 1896.
Toshi Inoue.—J. Chem. Soc. Japan. 48, 177, 1927. Chem. Abstracts, 1928, 1742.
(3) *Knop.*—J. Am. Chem. Soc. 46, 263, 1924.
Sarver y Kolthof.—53, 2906, 1931.

9 APLICACIONES ANALITICAS DE LA VALORACION DE SALES FERROSAS EN PRESENCIA DE IONES SULFOCIANICOS.—NOTA II: SOBRE UNA NUEVA VALORACION VOLUMETRICA DE IONES CUPRICOS, *por* F. Burriel Martí y F. Lucena Conde.

SUMMARY

In this note we study a process to titrate the Cu^{++} through SCNCu, and for this we treat this precipitate with ferrous sulphate, according to:

$$3\,SCNCu + 2\,(SO_4)_3Fe_2 \rightarrow (SCN)_3Fe + 3\,SO_4Fe + 3\,SO_4Cu$$

Taking into account the study of titration of Fe^{++} in the presence of sulphocyanide which we have previously shown (Note 1), we titrate the Fe^{++} that has been produced according to the former reaction the quantity of which, stoechiometrically corresponds with the Cu^{++} existing in the problem. The obtained results are very satisfactory.

Es sabido que una solución neutra o ligeramente ácida de iones cúpricos en presencia de sulfocianuro y ácido sulfuroso da un precipitado blanco de SCNCu (que algunos autores formulan modernamente $(SCN)_2Cu_2$):

$$2\,SO_4Cu + SO_2 + 2\,H_2O + 2\,SCNK \rightarrow 2SCNCu + SO_4K_2 + 2\,SO_4H_2 \quad [I]$$

Esta precipitación del SCNCu es cuantitativa y ha sido utilizada en numerosos procedimientos de valoración del Cu tales como los siguientes:

1) Una vez precipitado el SCNCu se filtra, lava, deseca y pesa (proceso gravimétrico) (1) (2).

2) Precipitando el Cu^{++} con exceso conocido, de SCNK (en presencia de SO_3H_2), expulsando el exceso de SO_3H_2 y valorando el exceso de SCNK que se separa al filtrar el SCNCu. Este exceso de SCNK puede valorarse con NO_3Ag (3) (4) o con MnO_4K (5).

3) Hirviendo el precipitado de SCNCu con una base alcalina con lo cual pasa a Cu_2O. Este lo tratan con Cl_3Fe y ClH, según la reacción:

$$Cu_2O + 2\,ClH + 2\,Cl_3Fe \rightarrow 2\,Cl_2Cu + 2\,Cl_2Fe + H_2O \quad [I]$$

y valoran el Cl_2Fe resultante (6); o también disolviendo el Cu_2O en ClH y valorando el Cl_2Cu_2 con MnO_4K (3).

4) Otros autores valoran directamente el SCNCu, una vez separado por filtración del exceso de SCNK empleado en la precipitación, oxidándolo con MnO_4K o IO_3K, con lo cual no sólo se oxida el Cu^{+} sino también el SCN^{-} (7) según:

$$4SCNCu + 7IO_3K + 14ClH \rightarrow 4SO_4Cu + 4CNH + 7ClI + 7ClK + 9H_2O$$

5) La precipitación del SCNCu ha sido utilizada también en valoraciones potenciométricas por reducción de sales cúpricas en presencia de SCNK con Cl_3Ti (8) o con SO_3HNa (9).

Salvo en estos últimos procedimientos, en todos los demás, es decir, en los que emplean como reductor el SO_2, *es necesario filtrar para separar el SCNCu del SCNK en exceso*, antes de hacer la valoración.

El procedimiento por nosotros estudiado utiliza la reacción

$$3SCNCu + 2(SO_4)_3Fe_2 \rightarrow (SCN)_3Fe + 3SO_4Fe + 3SO_4Cu \quad [II]$$

y valoramos la sal ferrosa producida en presencia del $(SCN)_3Fe$ originado en esta reacción y del SCNK añadido en exceso al precipitar el Cu.

Veamos las distintas operaciones.

Precipitación del SCNCu.—La precipitación de este compuesto según [I], puede realizarse de distintas formas. Algunos autores la realizan en presencia de bisulfito, mientras que otros lo hacen con ácido sulfuroso; el primer procedimiento tiene preferente uso en todos aquellos procesos, como los gravimétricos, en que no hay necesidad de eliminar el exceso de reductor, ya que se separa por simple filtrado, pero en los procedimientos como el que presentamos, en que hemos de eliminar el exceso de reductor antes de la adición de un oxidante (sal férrica en nuestro caso) es preferible precipitar con ácido sulfuroso, ya que éste se elimina fácilmente sin más que hervir en corriente de CO_2; evidentemente no hay ningún inconveniente en precipitar con bisulfito, y, una vez precipitado, acidular y eliminar el ácido sulfuroso formado.

Operamos en medio neutro o ligeramente ácido ya que, como es sabido, el SCNCu es soluble en ácidos fuertes. La saturación de la

sal cúprica en solución, con SO_2 se ha hecho en frío, ya que la solubilidad de este gas es mayor, calentamos hasta ebullición y entonces añadimos disolución de SCNK N/5 lentamente y agitando, con lo cual precipita en el acto SCNCu blanco; debe de añadirse SCNK hasta que una gota no produzca coloración verde al caer. Hemos elegido el SCNK de concentración N/5 porque una menor concentración haría necesaria la adición de un volumen de reactivo que podía ser excesivo para las concentraciones corrientes del problema y, además, un reactivo más concentrado haría posible añadir involuntariamente un gran exceso de SCNK, lo que no es conveniente para nuestra valoración. La adición de SCNK debe hacerse lentamente con una pipeta graduada de 25 c.c. y debe tenerse en cuenta, como veremos, la cantidad de SCNK gastada en la precipitación. Esta cantidad es para

0,1 gr. de Cu —— 0,15 gr. SCNK —— 7,5 c.c. SCNK N/5

Otras circunstancias de la precipitación.—Según es sabido y hemos comprobado, perturba grandemente esta precipitación la presencia de agentes oxidantes y muy especialmente la de vapores nitrosos y ácido nítrico. Su presencia se denota por el hecho de que al añadir SCNK en exceso a la solución neutra saturada de SO_2, permanece de un color verdoso, no habiendo precipitación o siendo ésta incompleta. Este hecho es de particular importancia en aquellos casos en que el Cu o latón se disuelven en ácido nítrico; entonces debe eliminarse el NO_3H con SO_4H_2. conc. a ebullición, hasta la clara aparición de humos blancos de SO_3.

Eliminación del exceso de SO_2.—El SCNCu, una vez precipitado, se encuentra en presencia de un exceso de SO_2; éste ha de eliminarse, para lo cual se pasa a ebullición una corriente de CO_2, hasta que los gases que salen no decoloren una solución de MnO_4K diluída y ácida (5-10 minutos). En este proceso ha de evitarse cuidadosamente que la solución se concentre excesivamente para evitar la descomposición del sulfocianuro. El volumen debe oscilar entre 200-250 c.c., siéndolo mayor cuanto más grande sea la cantidad de precipitado.

Disolución del sulfocianuro cuproso en sulfato férrico.—Este proceso, realizado según [II], es de gran importancia para la valora-

ción. Según se deduce de dicha ecuación la acidez no tiene apenas importancia. Pero hay un factor muy importante y que hemos de tener muy en cuenta y es que en esta reacción se produce sal cúprica y sulfocianuro férrico, estando en presencia, además, el exceso de sulfocianuro empleado en la precipitación anterior; pues bien, la sal cúprica y el sulfocianuro reaccionan fácilmente calentando y lentamente en frío, según

$$6Cu^{\cdot\cdot} + 7SCN^{-} + 4H_2O \rightarrow 6SCNCu + CNH + SO_4^{\cdot\cdot} + 7H^{\cdot} \quad [III]$$

con lo cual se formaría nuevamente el SCNCu; pero éste, como estamos en presencia de un exceso de sal férrica, reacciona según:

$$6SCNCu + 8Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 2(SCN)_3Fe + 6Fe^{\cdot\cdot} + 6Cu^{\cdot\cdot} \quad [IV]$$

y sumando estas dos reacciones:

$$7SCN^{-} + 4H_2O + 8Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow CNH + SO_4^{=} + 7H^{\cdot} + 6Fe^{\cdot\cdot} + 2(SCN)_3Fe \quad [V]$$

Todo sucede, pues, como si el $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oxidase al SCN^{-} actuando el $Cu^{\cdot\cdot}$ de catalizador. Esta reacción [V] ha sido observada por nosotros aunque no estudiada a fondo. Hemos observado, por ejemplo, que si tenemos una sal férrica en presencia de SCNK y sal de $Cu^{\cdot\cdot}$ en menor cantidad, en medio neutro, al calentar, rápidamente desaparecía el color rojo del $(SCN)_3Fe$, precipitando inmediatamente SCNCu, siendo el $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ reducido a $Fe^{\cdot\cdot}$. Consecuencia de esta reacción [V] sería la formación de una cantidad de $Fe^{\cdot\cdot}$ superior a la que corresponde a la oxidación del SCNCu.

Afortunadamente, la reacción [V] pudo ser evitada operando a la *temperatura ordinaria y sobre todo en medio ácido,* que, como vemos por simple aplicación de la ley de masas, desplaza el equilibrio hacia la izquierda. Por tanto, antes de añadir el sulfato férrico al sulfocianuro cuproso hemos de acidular. La acidez ha de ser suficiente para evitar la reacción [III], pero no tan grande como para producir la disolución del SCNCu o la descomposición del SCNK. Empleamos SO_4H_2, ya que el ClH está contraindicado, como veremos después. Una acidez conveniente es la producida añadiendo 25 c.c. de SO_4H_2 1:4, con un volumen de la solución de 200-250 centímetros cúbicos, esta acidez es precisamente la necesaria para la posterior valoración con dicromato.

Acidulamos, pues, la suspensión del precipitado de SCNCu en exceso de SCNK, y tratamos en frío con sulfato férrico. Inmediatamente se observa la disolución del precipitado quedando una solución roja sanguínea de $(SCN)_3Fe$. La reacción [II] se realiza muy fácilmente en frío; pero hemos de tener en cuenta que es de tipo reversible muy acusado, siendo los factores más importantes las concentraciones relativas de SCN^- y Fe^{+++}. Para que la reacción marche en el sentido de la disolución del SCNCu es condición necesaria la presencia de un exceso de sal férrica; en nuestro concepto el Fe^{+++} combinado en forma de $(SCN)_3Fe$ no actúa sobre el SCNCu por su pequeña concentración en Fe^{+++} y, por tanto, ha de añadirse Fe^{+++} suficiente para combinarse con el SCN^- y para oxidar al SCNCu.

Como prueba de la reversibilidad de la reacción anterior, tenemos el hecho observado por nosotros de que si tomamos una disolución ligeramente ácida de sal ferrosa y sal cúprica y añadimos sulfocianuro en exceso, se observa la formación instantánea de un abundante precipitado blanco de SCNCu y de una coloración roja de $(SCN)_3Fe$, posiblemente según:

$$SO_4Fe + SO_4Cu + 4SCNK \rightarrow SCNCu + 2SO_4K_2 + (SCN)_3Fe \quad [IV]$$

reacción que ha sido empleada en la obtención del sulfocianuro cuproso.

La reacción [II] es, pues, reversible, desplazándose fácilmente hacia la derecha en presencia de exceso de Fe^{+++} y hacia la izquierda en exceso de SCN^-. Es por esto por lo que en la precipitación del SCNCu, según ya indicábamos, debe evitarse un gran exceso de SCNK, ya que tal exceso nos obliga a añadir sulfato férrico en cantidad excesiva. En condiciones normales, sin embargo, no es necesario añadir más que una moderada cantidad de $(SO_4)_3Fe_2$ M/2 para que la reacción [II] marche en sentido conveniente.

La valoración con dicromato.—Una vez disuelto y oxidado el SCNCu, nos encontramos con una disolución sulfúrica, de intenso color rojo, que contiene Cu^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, K^+, $SO_4^{=}$, H^+ y $(SCN)_3Fe$ poco disociado. Tenemos que valorar el Fe^{++} en presencia de SCN^-, eliminando además el color rojo, que haría imposible el uso de ningún indicador para la determinación del punto final de la valoración.

El Fe^{++} ha de ser valorado por los procedimientos ordinarios de oxidación con MnO_4K o $Cr_2O_7K_2$. Ahora bien, cualquiera de estos oxidantes oxidaría al SCNK en condiciones ordinarias. Sin embargo esto no ocurre, como nosotros hemos demostrado (1), si se opera añadiendo previamente una cantidad de nitrato o sulfato mercúrico equimolar de la existente de sulfocianuro, y después se valora con dicromato. La valoración de la sal ferrosa en presencia de sulfocianuro con permanganato, también estudiada por nosotros, no puede hacerse en este caso, ya que las cantidades de SCNK existentes en la valoración del Cu que estudiamos son superiores a las admitidas en aquel procedimiento. Por esto valoramos con dicromato, empleando la difenilamina como indicador interno.

Pero una vez resuelta la dificultad de la valoración en presencia de sulfocianuro nos encontramos con otro inconveniente. En efecto, es sabido que los iones Cu^{++} hacen que la valoración de sales ferrosas de valores bajos debido a su acción catalítica en la oxidación del Fe^{++} por el oxígeno del aire. En presencia del Cu^{++} se encuentra el Fe^{++} que vamos a valorar, pero la dificultad queda resuelta por el hecho de operar continuamente en atmósfera de CO_2. Es por esto por lo que una vez expulsado el SO_2 en corriente de CO_2, dejamos enfriar en esta atmósfera, cosa que sería innecesaria ya que el SCNCu no se oxida por el oxígeno atmosférico, y el Fe^{++}, producido en el tratamiento posterior con Fe^{+++} no se oxida normalmente en cantidad sensible en el corto espacio de tiempo que dura una valoración.

Por lo demás, hemos de hacer una valoración con dicromato empleando difenilamina de indicador. La acidez sulfúrica ya está ajustada de un modo adecuado, ya que añadimos SO_4H_2 anteriormente en cantidad suficiente. Por tanto, sólo hemos de añadir ácido fosfórico en cantidad superior a la usual en este proceso, ya que nos encontramos con una cantidad de sal férrica relativamente grande que ha sido añadida en exceso al disolver el SCNCu. Nosotros empleamos 10 c.c. de PO_4H_3 $d=1,75$.

Teniendo en cuenta todos los estudios anteriores, exponemos la siguiente

(1) Nota I, en este número de ANALES.

TECNICA OPERATORIA

En un matraz Erlenmeyer de 500 c.c. con tubos de entrada y salida de gases en su tapón, se coloca la solución neutra o ligeramente ácida de sal cúprica, exenta de agentes oxidantes, y conteniendo de 0,063 a 0,315 gr. de Cu en forma de sulfato, diluída a un volumen de 200-250 c.c. y se satura en frío con corriente de SO_2. Continuando el paso de SO_2 se calienta hasta ebullición, en cuyo momento se añade SCNK 0,2 N con una pipeta de 25 c.c. graduada, gota a gota y agitando continuamente hasta la total precipitación; se tiene en cuenta el volumen de SCNK gastado. Debe obtenerse en el acto un precipitado blanco; *la solución debe quedar perfectamente incolora*; un color verdoso que no desaparece al añadir SCNK es debido a la presencia de oxidantes o a una acidez excesiva. Una vez conseguida la precipitación total y por medio de una llave de tres vías se hace llegar a la solución una corriente rápida de CO_2 puro, lavado con MnO_4K diluído. Se mantiene hirviendo la solución hasta que al hacer pasar los gases que salen por MnO_4K muy diluído y acidulado con SO_4H_2 no lo decoloren. Inmediatamente que esto suceda se deja enfriar, siempre en corriente de CO_2, hasta la temperatura ordinaria. A la solución contenida en el Erlenmeyer se añaden 25 c.c. de SO_4H_2 1 : 4 y a continuación disolución M/2 de $(SO_4)_3Fe_2$ gota a gota, agitando intensamente, hasta que se disuelve todo el precipitado, quedando una solución intensamente coloreada en rojo. Se añaden de un golpe (la adición lenta produciría primeramente un precipitado de $(SCN)_2Hg$ que sólo se disuelve con lentitud al añadir más sal mercúrica) un número de centímetros cúbicos de solución N/5 de nitrato o sulfato mercúrico igual al de SCNK 0,2 N empleados en la precipitación del SCNCu, con lo cual desaparece el color rojo de la solución que pasa a tener los colores mezclados de la sal cúprica y la sal férrica en exceso. Se añaden 10 c.c. de PO_4H_3 $d=1{,}75$, con lo que queda una solución celeste de SO_4Cu, 3 gotas de difenilamina al 1 % y se valora inmediatamente con $Cr_2O_7K_2$.

Cálculos.—Tenemos la siguiente relación directa:

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

$$6{,}357 \text{ gr. de Cu} \rightarrow 1.000 \text{ cc. } Fe^{\cdot\cdot\cdot} \; 0{,}1 \text{ N} \text{——} 1\,000 \text{ cc. } Cr_2O_7K_2 \; 0{,}1 \text{ N}$$

$$x \text{ ———————————————— } 1 \text{ cc.}$$

$x = 0{,}006357$ grs. Cu equivalen a 1 cc. $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N

Como la cantidad de dicromato empleada debe ser superior a 10 c.c. al igual que ocurre en todas las valoraciones volumétricas, e inferior a 50, ya que por encima de esta cantidad el viraje de la difenilamina es dudoso, deberemos operar con cantidades de Cu de 0,063 a 0,315 grs., recomendando especialmente como óptima una cantidad de Cu alrededor de 0,15 grs., cantidad para la cual los errores son mínimos y el viraje más claro.

Los errores pueden disminuirse aun valorando la solución de dicromato empleada frente a cobre por este método.

RESULTADOS

Primeramente operamos pesando distintas cantidades de Cu electrolítico, producto para análisis de la casa Merck, que disolvemos en unas gotas de NO_3H $d=1{,}33$; calentamos hasta expulsar la mayor parte de este ácido y eliminamos el resto por adición de SO_4H_2 concentrado, hirviendo hasta la aparición de humos blancos de SO_3. Diluímos la solución, neutralizamos con CO_3Na_2 hasta formación de un pequeño precipitado que redisolvemos en sulfúrico diluído. Una vez obtenida la solución de SO_4Cu operamos en todo con arreglo a la anterior técnica operatoria. Obtenemos los siguientes resultados (las cantidades de $Cr_2O_7K_2$ 0,1000 N están disminuídas en 0,05 c.c. correspondiente al viraje del indicador):

TABLA V

Cu pesado grs.	cc. $Cr_2O_7K_2$ 0,1000 N gastados	Cu hallado gr.	Diferencia gr.	Error %
0,0808	12,60	0,0810	+0,0002	+0,2 %
0,1526	24,10	0,1532	+0,0006	+0,39 %
0,1946	30,70	0,1951	+0,0005	+0,25 %
0,2396	37,80	0,2402	+0,0006	+0,25 %

Por otra parte preparamos una solución de $SO_4Cu.\ 5\ H_2O$ purísimo, conteniendo 26,6734 gr. de esta sal por litro de solución con un contenido teórico de 0,6791 grs. de Cu en 100 c.c. de solución; analizada por el procedimiento yodométrico clásico y por el electrolítico nos da como valor medio un contenido de 0,6754 gr. % de Cu, que tomamos como contenido exacto de la solución. De esta solución tomamos distintos volúmenes y valoramos el Cu por el procedimiento que exponemos, obteniendo los siguientes resultados:

TABLA VI

cc. solución SO_4Cu tomados	Cu puesto gr.	cc. $Cr_2O_7K_2$ 0,1000 N gastados	Cu hallado	Diferencia	Error %
10	0,0675	10,65	0,0677	0,0002	+0,29 %
20	0,1351	21,30	0,1354	0,0003	+0,22 %
30	0,2026	31,95	0,2034	0,0008	+0,38 %
40	0,2701	42,50	0,2701	0,0000	0,00
45	0,3039	47,65	0,3029	0,0010	—0,32 %

Puede observarse que los errores son mínimos, no alcanzando en ningún caso el 0,4 %. Son generalmente altos, salvo el caso de operar con cantidades mayores de Cu, en el que tienden a hacerse bajos seguramente por una inevitable oxidación del Fe^{++} por el aire en presencia de las cantidades grandes de Cu existentes.

CONCLUSIONES

En esta nota estudiamos un procedimiento nuevo de valoración de las sales cúpricas por intermedio de la sal ferrosa producida al tratar el SCNCu con sulfato férrico.

Los resultados obtenidos con el procedimiento que exponemos de valoración del Cu son muy satisfactorios, con errores siempre inferiores al 0,4 %. La aparente complicación del procedimiento que presentamos queda compensada por el hecho de no exigir el empleo de reactivos caros como el IK, el transcurrir todas las operaciones en el mismo recipiente, no exigir filtraciones y la relativamente corta

duración del proceso que puede realizarse en su totalidad en 15-20 minutos como máximo.

Laboratorios de Química Analítica de la Universidad de Madrid y del C. S. de I. C.

BIBLIOGRAFIA

(1) *Rivot.*—C. R. 38, 868, 1854.
(2) *Boll y Leroide.*—Precis d'analyse chimique. París, Dunod.
(3) *Campredon.*—Guide Practique du chimiste metallurgiste et de l'essayeur. París.
(4) *Jander y Jahr.*—Análisis Volumétrico, pág. 202.
(5) *Cuny.*—J. Pharm. chim., 30, 240; 1924.
(6) *Fleischer.*—Z. anal. Chem. 9, 255; 1870.
(7) *Clowes y Coleman.*—Análisis Cuantitativo, Madrid, 1946, pág. 22
(8) *Kolthoff.*— Potentiometric titrations. Londres 1931, pág. 361.
(9) *Müller y Rudolf.*— Ztschr. f. anal. Ch. 63, 102 (1923).

10 NUEVAS REACCIONES CUALITATIVAS DEL BISMUTO, PLOMO Y MERCURIO, *por* F. Sierra *y* J. Sierra.

SUMMARY

In this work a new qualitative analytical reaction of great sensitiveness is studied for Bi^{3+} ($D=10^{-5,3}$), and another for the ion Pb^{2-} ($D=10^{4,4}$). From the first of these reactions we reciprocally derivate the presence of mercurious and mercurical ions.

(I) Investigación del bismuto

Entre las reacciones seleccionadas para el bismuto por la Comisión Internacional de Nuevos Reactivos Químicos figura en destacado lugar la que se produce con el sulfocianuro potásico (1); en contacto con esta sal se colorean intensamente de amarillo hasta las disoluciones muy poco concentradas de Bi^{3+}. Sin embargo, si la disolución de Bi^{3+} es muy diluída dicha coloración resulta muy débil y queda fácilmente enmascarada por cualquier color extraño.

Nosotros hemos ensayado una nueva reacción mucho más sensible y vistosa que la anteriormente citada. En efecto, si a la disolución de Bi^{3+} se añade sulfocianuro potásico y a continuación mercurisulfocianuro potásico y sal de cinc, se forma inmediatamente un precipitado rosa fácilmente perceptible aun a diluciones extremas.

Reactivos.—1) Disolución de sulfocianuro potásico al 20 %.

2) Disolución de mercurisulfocianuro potásico al 25 % (4).

3) Disolución de sulfato de cinc al 10 %.

Método experimental y mecanismo de la reacción.—A unas 10 gotas de la disolución de Bi^{3+} contenidas en la placa de gotas, se le añaden, sucesivamente, 3 gotas de disolución de sulfocianuro potásico, 1 gota de sulfato de cinc y otra de mercurisulfocianuro potásico; se produce inmediatamente un precipitado cristalino de color rosa.

No presentamos la microfotografía correspondiente, porque los

cristales observados son las formaciones típicas del mercurisulfocianuro de cinc, formados sin otra modificación que la debida al exceso de sulfocianuro potásico (2).

Teniendo en cuenta que el ión Bi^{3+} no precipita con el ión mercurisulfocianhídrico, ni se conocen cristales mixtos de mercurisulfocianuro de cinc-mercurisulfocianuro de bismuto, podríamos deducir de la forma de los cristales rosa que el proceso de su formación es simplemente el de precipitación del $Zn[Hg(CNS)_4]$ que arrastra consgo Bi^{3+} e iones CNS^- por adsorción; de una manera análoga a como el mercurisulfocianuro de cinc o los cristales mixtos de mercurisulfocianuro de cinc y mercurisulfocianuro de cobre arrastran CNS^- y Cu^{2+}, originando los cristales violeta de la reacción de Montequi (2).

La deducción anterior ha sido confirmada mediante análisis, por los métodos clásicos, del compuesto rosa obtenido en presencia de sulfato de bismuto al 1 % en metal.

Sensibilidad de la reacción.—Para evitar la hidrólisis se ha empleado ácido sulfúrico n/2 como disolvente, en todos los ensayos.

Las pruebas de sensibilidad han permitido investigar el bismuto aún a la concentración 5×10^{-4} %. Sin embargo, con disoluciones al 10^{-4} % en Bi^{3+} la reacción es ya negativa y el precipitado obtenido es de color blanco. Como el ensayo puede verificarse también sin dificultad con 4 gotas de disolución de Bi^{3+}, la sensibilidad de esta reacción permite reconocer la γ en el volumen citado. La dilución límite es, por consiguiente: 1:200000, es decir, $D = 10^{-5,3}$.

Unicamente la reacción con $SnCl_2$, KOH y $Pb(CH_3COO)_2$, es decir, la más sensible entre todas las seleccionadas para el bismuto por la Comisión Internacional antes indicada, tiene una dilución límite semejante; sin que aventaje tampoco a la nuestra desde el punto de vista de la especificidad.

Especificidad.—Los ensayos con los metales alcalino-térreos y el ión plomo se verificaron con nitrato de bismuto.

Las disoluciones del ión Bi^{3+} se han realizado con sulfúrico o nítrico n/2.

El comportamiento aislado de cada catión frente al reactivo $K_2[Hg(CNS)_4]$, así como la preparación de éste, fueron estudiados en un trabajo anterior (4).

Se consigue el reconocimiento de Bi^{3+} frente a una cantidad

1.000 veces superior de los metales alcalinos, o 500 veces mayor de los iones alcalino-térreos. En la proporción 200/1 no interfieren el Zn^{2+}, Mn^{2+} y Al^{3+}. El Cd^{2+} no perturba cuando la relación no es superior a 100/1; el Ni^{2+} a 60/1 y el Pb^{2+} y Hg_2^{2+} a 10/1. Si se tiene la precaución de agregar un exceso de KCNS hasta redisolución del precipitado, se puede investigar el Bi^{3+} en presencia del Hg^{2+} en la proporción 1000/1, ó de Ag^{+} en la relación 100/1. El Sb^{3+} y Sn^{2+} no molestan cuando se rebaja un poco con acetato sódico la concentración clorhídrica que les suele acompañar. En cambio, en presencia de Fe^{3+}, Co^{2+} y Cu^{2+} sólo es posible realizar el reconocimiento en proporción 1/1.

En general, los aniones ejercen poca acción sobre la reacción propuesta. Se ha ensayado y reconocido el Bi^{3+} en presencia de cantidades 1.000 veces superiores de nitratos, sulfatos, persulfatos y wolframatos, junto a una cantidad 500 veces mayor de cloruros y perboratos, y casi 100 veces de molibdato. Los nitritos, en cambio, interfieren cuando la proporción es superior a 10/1. En esta proporción, aproximadamente, también perturban los ioduros y cianuros.

Influencia de la acidez.—Se ha empleado para estos ensayos sulfato de bismuto al 10^{-2} % en metal, y ácido sulfúrico cuya concentración fué sucesivamente doblada hasta alcanzar la que corresponde al propio sulfúrico concentrado. Los resultados fueron positivos en todos los casos.

Se observó la acidez de distintas muestras de una manera aproximada, antes de añadir los reactivos, utilizando el papel indicador universal; se comprobó así, que la reacción se encuentra más favorecida en las proximidades de un pH igual a 3. Para valores superiores del pH la reacción no va bien e incluso puede resultar negativa. Para aumentar la acidez se utilizó el sulfúrico, y para disminuirla, se recurrió a una disolución de acetato sódico al 10 %.

La reacción es posible, por tanto, en un intervalo amplísimo de acidez comprendido entre disoluciones de sulfúrico 1/1 y las que corresponden a un pH igual a 3.

(II) Investigación del plomo

Las disoluciones concentradas de Pb^{2+} reaccionan lentamente con el mercurisulfocianuro potásico dando un precipitado de color blanco.

Aun empleando disoluciones diluídas, si previamente se añade sulfocianuro potásico, después la disolución de mercurisulfocianuro y por último la de la sal de cinc, se produce inmediatamente un precipitado cristalino de color amarillo verdoso que permite fácilmente el reconocimiento del ión plomo.

Técnica y mecanismo de la reacción.—La reacción se lleva a cabo en forma parecida a la indicada para el bismuto. A unas 10 gotas de la disolución de Pb^{2+} contenidas en la placa de gotas se la añaden 2 gotas de sulfocianuro potásico al 80 %, 1 gota de mercurisulfocianuro potásico del 25 % y otra de sulfato de cinc en disolución saturada; estos reactivos se añadirán en el orden indicado. Basta agitar ligeramente para que se forme el precipitado de color amarillo característico de los iones Pb^{2+}.

Como en el caso del bismuto, antes expuesto, aquí también se agrupan los cristales en formaciones dendríticas, que son las típicas del mercurisulfocianuro de cinc; estas agrupaciones están poco influenciadas por la presencia de los iones Pb^{2+}, aunque sí modificadas de color.

Por otra parte, Ormont (5) ha señalado la formación de un sulfocianuro de plomo amarillo en medio ácido concentrado. No es extraño, en consecuencia, que el precipitado amarillo obtenido en esta reacción, sea originado de manera similar a los producidos en las reacciones de Montequi para el cobre, y a la nuestra para el bismuto; es decir, en este caso por formación de $Zn[Hg(CNS)_4]$ que arrastra $Pb(CNS)_2$ con cambio de coloración sobre la superficie adsorbente.

Sensibilidad de la reacción.—La reacción propuesta permite el reconocimiento del Pb^{2+} a la concentración límite del 4×10^{-3} % en metal.

Puesto que el ensayo se puede realizar muy bien con 4 gotas de disolución (0,2 c.c.), es posible entonces el reconocimiento de 8 γ de Pb^{2+} en el volumen indicado. La dilución límite es, pues, de 1/25.000, o sea $D = 10^{-4,4}$.

Especificidad.—Los cationes de los grupos 4.° y 5.° no perturban en proporción 500/1; ni el Zn^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Hg^{2+} y Cd^{2+} en la relación 100/1. Cuando la proporción no es superior a 20/1 no molestan el Ni^{2+}, Ag^{+} y Hg_2^{2+}. El Sb^{3+} y Sn^{2+} tampoco perjudican, pues se separan en gran parte por hidrólisis si se ajusta previamente la acidez. En cambio interfieren, dando precipitados de colores característicos, el Bi^{3+} (rosa), el Co^{2+} (azul), el Cu^{2+} (violeta) y el Fe^{3+} (violeta rojizo).

Influencia de la acidez.—También se han efectuado ensayos para determinar la acidez máxima que tolera la reacción. Este límite es solo ligeramente inferior al alcanzado en la reacción del bismuto; en efecto, aun se consiguen resultados positivos mezclando 10 partes de disolución de Pb^{2+} al 10 % con 5 partes de ácido nítrico concentrado, si se opera en frío.

(III) Investigación del mercurio

La reacción propuesta por nosotros para la investigación cualitativa del bismuto, que antes detallamos, puede servirnos recíprocamente para el reconocimiento tanto de las sales mercúricas como de las sales mercuriosas.

a) *Sales mercúricas.*—Como es sabido, las sales del Hg^{2+} precipitan con KCNS en forma de sulfocianuro mercúrico, que se disuelve en exceso de reactivo con formación de mercurisulfocianuro; este compuesto debe dar el precipitado rosa típico en su reacción con las sales de bismuto y cinc que antes estudiamos.

Como el Hg^{2+} se disuelve sin dificultad en KCNS bastaría emplear cualquier concentración moderada de este reactivo para convertirlo en complejo, con tal de añadir suficiente cantidad de disolución del tiocianato alcalino. Desde luego, lo más cómodo sería el empleo del KCNS muy concentrado, que disuelve rápidamente cualquier proporción del Hg^{2+}. Sin embargo, no resulta indiferente el empleo de concentraciones cualesquiera de aquel reactivo.

La experiencia muestra que el $K_2[Hg(CNS)_4]$ obtenido con disoluciones muy diluídas de KCNS no da la reacción propuesta, y otro tanto ocurre con las disoluciones muy concentradas. La reacción es negativa para las concentraciones en KCNS libre inferiores al 3 % o superiores al 4 %. La concentración óptima está compren-

dida entre el 15 % y el 25 %. Así, pues, la sal de Hg^{2+} debe disolverse en un exceso de KCNS del 25 % aproximadamente.

Reactivos.—1) Disolución de KCNS al 20 %.

2) Disolución de $Bi(NO_3)_3$ al 10 % ; para evitar la hidrólisis se utiliza el ácido nítrico normal como disolvente.

3) Disolución saturada de sulfato de cinc.

Método experimental y sensibilidad.—A dos gotas de Bi^{3+} al 10 % se le añade igual cantidad de la disolución del complejo obtenida con sulfocianuro potásico del 20 % y, finalmente, una gota de la disolución de Zn^{2+} al 10 % ; basta agitar un momento para que aparezca la coloración rosa característica.

La sensibilidad es, indudablemente, inferior a la obtenida para el bismuto mediante el método directo. El límite de perceptibilidad es de 80 γ en el volumen considerado. Por consiguiente, la dilución límite es de 1/1.300, es decir, $D=10^{-3,1}$.

b) *Sales mercuriosas.*—Las sales mercuriosas, al reaccionar con el sulfocianuro potásico depositan mercurio metálico de color negro y se transforman en sulfocianuro mercúrico. Este compuesto se redisuelve en seguida en forma de complejo.

Si se filtra o centrifuga para separar el depósito negruzco que se produce cuando la disolución no es muy diluída, se puede verificar la presencia del mercurio en forma de mercurisulfocianuro por el método ya expuesto.

Sección de Química Analítica de Murcia
del Instituto «Alonso Barba».

BIBLIOGRAFIA

(1) *E. Tommila.*—Acta Chem. Fennica B 7.79 (1934).—React. An. Qual. Min. 22 (1945).
(2) *E. Monllor.*—Tesis. Anales Universidad Murcia. 4.° trim. 883 (1946).
(3) *F. Feigl y P. Krumholz.*—Ber. 62, 1138 (1929).—React. An. Qual. Min. 20 (1945).
(4) *F. Sierra y J. Sierra.*—Nueva reacción analítica del Cu^{2+} con bencidina. Estos ANALES, 43, 1169-78 (1947).
(5) *B. Ormont.*—Zeit. anorg. allg. Chem. 161, 337 (1927).

11. NUEVOS COLORANTES DEL GRUPO DE LAS FLAVONAS DERIVADAS DEL TRIOXI-BENZOL, *por* Ana María López (1).

SUMMARY

Continuing the work of Prof. Bargellini, and taking into account the possibility that has been pointed out by various authors, of obtaining calcones from an oxibenzaldehyde and from oxiacetophenone, which are susceptible of being transformed into flavonones and flavonoles, it is applied to the galacetophenone case (2-oxi-3-4-dimetoxi-acetophenone) and veratric aldehyde.

The 2-oxi-3-4-2'-3'-tetrametoxi-calcone (yellow glasses of m.p.=139°), the 7-8-2'-3'-tetrametoxi-flavonol (white meedles m.p.=168°) have been obtained *for the first time*, and the isomerisation from calcone to flavonones has been achieved. As to the factors influencing this isomerisation, it has been observed that if the benzaic radical is substituted by a furilic or esterilic radical, the formation of flavonoles is not obtained and that increasing the number of metoxiles in the second ring, the solubility decreases and therefore the facility of producing flavonones decreases as well. The pH has a decisive importance in this isomerisation; in the present case the best results were obtained with pH=9,36.

En 1911 Bargellini consiguió por primera vez experimentalmente la transformación de diversas calconas en hidrocalconas (2), adicionando hidrógeno en presencia de negro de platino o de paladio. Otros químicos aplicaron después esta transformación, la cual ha pasado hoy a la química de estos compuestos como un método universalmente aceptado. Presentaba esta hidrogenación muchos inconvenientes porque, según Perkin (3), el CO también se reduce cuando se tratan los compuestos con amalgama de sodio. Sometiendo las calconas a otros reductores, como el polvo de zinc y ácido acético, se forman productos de condensación fusibles a alta temperatura y poco solubles en los disolventes orgánicos comunes (4).

La corriente de hidrógeno, como elemento reductor, había sido ya utilizada por Paal, Wilstätter, Fourrier, Skita y otros.

De modo particular sirvieron al profesor Bargellini los tratados de Skita (5), el cual utilizó paladio coloidal para reducir cetonas α

(1) Este trabajo fué realizado bajo la dirección del profesor Bargellini, al que expresamos nuestro agradecimiento.

(2) Calconi e idrocalconi. Bargellini-Marantonio. Gazz. Chim. Ital. 38, 2, 514.—Calconi e idrocalconi. Bargellini-Lida Bini. Gazz. Chim. Ital. 41, 2, 435.

(3) Perkin. Stenhouse Soc., 59, 1007.

(4) Harries Eschenback B. 29, 380.

(5) Skita B. 42, 1627.

y β no saturadas. En estas condiciones se hidrogena el doble enlace y queda inalterado el grupo cetónico. Como las calconas son precisamente cetonas α y β, era de prever, en condiciones análogas, que podrían sufrir una transformación semejante.

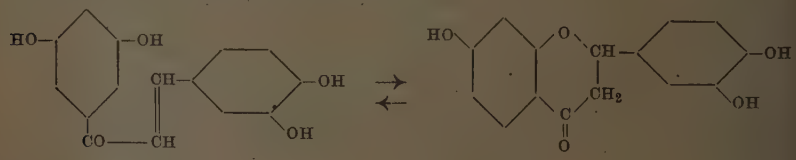
En efecto, en presencia de negro de platino con corriente de hidrógeno, en solución etérea, fué reducida la 2-oxi-calcona en 2-oxi-hidrocalcona idéntica a la que Fenerstein y Kostanecki habían obtenido de la 2-oxi-benciliden-di-acetofenona.

La reducción se verifica del modo siguiente: En un matraz pequeño, con refrigerenate de reflujo, se pone una solución etérea de oxi-calcona y 4 grs. de negro de platino, preparado según las indicaciones de Loew (1). Por esta solución se hizo pasar una corriente de hidrógeno preparado en un Kipp y purificado convenientemente. La solución etérea, que primero tenía color amarillo después de cuarenta y ocho horas, era completamente incolora. Se elimina el metal por filtración, se evapora el éter y queda la hidrocalcona. Para purificar el producto se transforma en semicarbazona. Por este método fueron reducidas varias calconas.

Con mayor facilidad se realizó la síntesis de las calconas, obteniéndose productos iguales a los naturales. El método ordinario de preparación consiste en condensar, en presencia de álcalis cáusticos o bien de bases orgánicas, una acetofenona con un aldehido aromático.

Sintetizadas las calconas, Bargellini (2) intentó la preparación de los glucósidos de las mismas, que son los productos que se encuentran en la naturaleza, obteniendo resultados positivos. Se obtuvieron glucósidos con la glucosa unida a un OH del anillo bencénico que pertenezca al oxi-benzaldehido o a la oxi-acetofenona.

En íntima relación con las calconas están las flavononas, sus isómeros. Perkin demostró, en las flores de *Butea frondosa*, la presencia de una flavonona que, por la acción de los álcalis, se transforma en la calcona correspondiente.



(1) Loew B. 23, 289.
(2) Bargellini. Gazz. Chim. Ital. XLIV, parte 2.ª, fas. 6.º, 1914.

Se admite que la reacción se verifica por adición de una molécula de agua al doble enlace, agua que se elimina después con el hidrógeno del oxihidrilo fenólico, dando origen a un anillo pirónico.

Esta transformación de las calconas en flavononas fué generalizada por Kostanecki a todas las calconas con OH libre, en posición orto al grupo CO. La reacción inversa fué estudiada por Bargellini (1).

Dicha reacción tiene importancia porque ha servido para poner en claro la constitución de algunas sustancias naturales, que han resultado ser flavononas en vez de calconas como se creía anteriormente.

A partir de las calconas y flavononas se pudieron obtener los flavonoles, materias colorantes amarillas que se encuentran en las flores, frutos y cortezas de numerosas plantas. Kostanecki cita un método (2), con el cual Bargellini (3) sintetizó el 1-3-2'-trioxi-flavonol.

Otros productos de oxidación de las calconas son las flavonas. En 1915 Bargellini sintetió una tetraoxi-flavona derivada del 1-2-3-5-tetraoxi-benzol, que se demostró ser idéntica a la obtenida por Goldsmied de la *Scutellaria altissima*. En 1923, los químicos japoneses Shibata, Iwata y Nakamura, aislaron de las raíces de la *Scutellaria giaponese* una trioxi-flavona idéntica a la que había sido preparada cuatro años antes por Bargellini.

No quedaba, por tanto, ninguna duda de que a partir de un oxi-benzaldehido y de una oxi-acetofenona se podían preparar por síntesis calconas, y de éstas, por sucesivas transformaciones, flavononas, flavonas y flavonoles. Wilstätter logró, además, el paso de flavanol a antociano, reduciendo la quercitina a cianidina, y posteriormente, Freudenberg, pasó de los antocianos a las catequinas. Se presentaba como cosa realizable la síntesis de toda una serie de estos compuestos a partir de un oxi-aldehido y de una oxi-acetofenona.

En una nota presentada al Congreso Nacional de Química Pura y Aplicada, celebrado en Florencia en mayo de 1929, se señalaba

---

(1) Bargellini Monti. Gazz. Chim. Ital. 1914.
(2) Kostanecki B. 37, 773, 1904.
(3) Bargellini y Perantoner. «Sul 1-3-2'-trioxi-flavonolo».

esta idea avalada por una tabla que ponía en evidencia las relaciones recíprocas de estos compuestos (1).

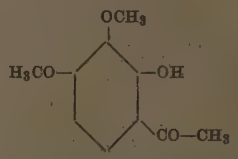
En vista de ello, nos propusimos en el presente trabajo obtener, *a partir del aldehido ortoverátrico y de la galacetofenona dimetil-éter (2-oxi-3-4-dimetoxi-acetofenona), la calcona, flavonona, flavona y flavonol.*

El tema presenta también interés en el campo biológico. Reichel y Burcart (2), en un trabajo sobre las relaciones biogenéticas de antocianos, catequinas y sustancias del grupo de las flavonas, sostienen la opinión de que todas estas sustancias constituyen en las plantas un ciclo Redox. Este sistema de oxidoreducción, según Wilder (3), es de tipo encimático aun no bien conocido.

PARTE EXPERIMENTAL

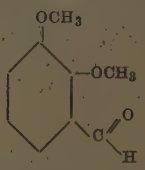
I. *Preparación de pirogalol trimetil-éter.*—Sigo el método descrito por Ullmann (4).

II. *Preparación de la 2-oxi-3-4-dimetoxi-acetofenona.*



Utilizamos el método de Perkin-Wizman (5), con las pequeñas modificaciones introducidas por Bargellini. Este compuesto había sido utilizado por este autor para preparar 2-5-dioxi-3-4-dimetoxi-acetofenona (6).

III. *Preparación del aldehido ortoverátrico.*

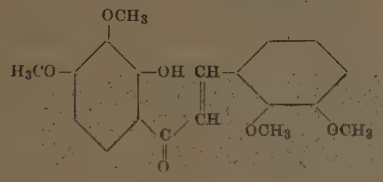


En un erlemyer, de una capacidad de 500 c. c. ,se ponen 18,2 grs. de ortovainillina y 45 c. c. de agua. Se calienta al baño de maría hasta solución

(1) Bargellini «Profumi e colori dei flori». III Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata. Firenze maggo 1929.
(2) Reichel Bucart Lievig. Ann. Chem. 536, 174, 73, 1938.
(3) Wilder. J. Anno Chem. Soc. 60, 2738.
(4) Ullmann A. 327, 116 (1933).
(5) Perkin-Wizman. Soc. 89, 1654 (1916).
(6) Bargellini. Monti Gazz. Chim. Ital. 1915, 75 (1), 64.

completa. 100 gramos de sosa se disuelven en 75 c. c. de agua, añadiendo aproximadamente la mitad de la solución alcalina a la ortovainillina. Calentando al baño de maría se añaden 15 c. c. de sulfato dimetílico en porciones de uno o dos centímetros cada vez. Debe durar la operación una hora; no conviene hacerla de prisa porque es una reacción violenta. Se añaden después 3 c. c. de sulfato dimetílico, repitiendo alternativamente esta adición hasta que, en total, se hayan añadido 28 cm³ de sulfato dimetílico. Se termina de añadir toda la sosa y se calienta al baño de maría de veinte a treinta minutos, agitando mucho. El líquido que queda con reacción alcalina se extrae con éter, se seca con sulfato magnésico y se destila. El residuo, en un principio oleoso, solidifica espontáneamente. Se obtienen 17 grs. de aldehido ortoverátrico.

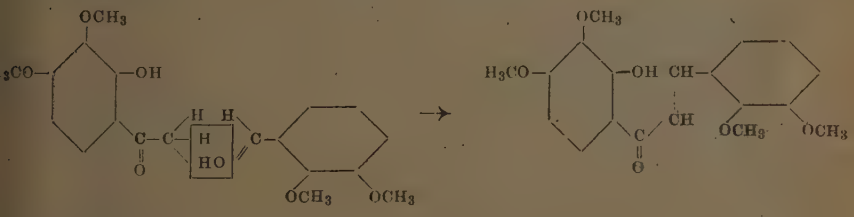
IV. *Síntesis de la 2-oxi-3-4-2'-3'-tetrametoxi-calcona.*



La síntesis se verifica, por condensación del aldehido ortoverátrico, con la galacetofenona dimetil-éter. 2,7 grs. del aldehido se disuelven en 20 centímetros cúbicos de alcohol. Se añaden gota a gota y en frío 2,5 grs. de sosa pura disueltos en 2,5 cm³ de agua y se deja estar veinticuatro horas. El líquido, primeramente parduzco, adquiere color anaranjado vivo. Se descompone este líquido con HCl o con CO_2, con lo cual precipita una sustancia amarilla, que es la calcona. La reacción viene más limpia con CO_2.

Se recristaliza en alcohol. Cristales bellísimos de color amarillo, punto de fusión 139°.

La reacción que se ha verificado es la siguiente:



Fórmula bruta: $C_{19}H_{20}O_6$.

Cantidad de sustancia empleada para el microanálisis, 3,204 miligramos (1).

$H_2O = 1{,}756$ C % = 66,6

$CO_2 = 7{,}855$ H % = 6,1

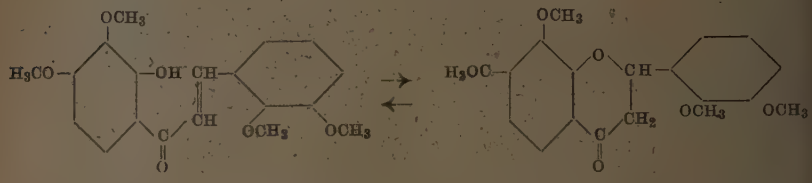
(1) El microanálisis ha sido realizado en el Instituto Químico de Roma por la señorita Mazzadro, encargada de la sección de microanálisis.

% calculado teóricamente:

C = 66,3

H = 5,8

V. *Isomerización de la calcona a flavonona.*



El paso de calcona a flavonona presenta un particular interés y está influenciado por diversos factores. En efecto, todas las veces que se ha tenido que preparar la calcona se han obtenido cantidades variables de flavonona, en relación con las condiciones de acidificación del líquido alcalino.

El profesor Bargellini y la señorita Monti intentaron la transformación de la flavona en flavonona por hidrogenación en presencia del negro de platino. Hechas las operaciones de modo análogo a como se habían reducido las calconas a hidrocalconas dieron siempre resultado negativo. Por esto no quedaba más método que el de acidificación y había que estudiar las condiciones más favorables. Este era el método clásico utilizado por Kostanecki para las oxi-calconas, basado en calentar duramente muchas horas con HCl una solución alcohólica de calcona.

Por otra parte, las flavononas no solamente se obtienen por acción de los ácidos diluídos sobre las oxi-calconas, sino que se pueden formar en unión de las calconas cuando se condensan directamente una orto-oxi-acetofenona con un aldehido aromático, como había notado Kostanecki y también Bargellini en la preparación de los derivados flavónicos de la oxi-hidroquinona (1).

Este hecho nos demuestra que no sólo la acidez favorece la formación de las flavononas, sino también la presencia de iones OH. También es sabido que mientras con algunas ortocalconas sustituídas la isomerización se verifica muy fácilmente, en cambio, con otras oxi-calconas, se verifica con gran dificultad.

Se podría suponer que existe un equilibrio entre la forma de orto-oxi-calcona y la forma de flavonona, cuya constante varía de compuesto a compuesto. Se ha obtenido esta isomerización con soluciones tampones a diversos pH Zemplem (2).

El rendimiento máximo encontrado por mí corresponde a un pH, que oscila entre 8,5 y 9,6.

---

(1) Véase notas números I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX. Gazz. Chim. Ital. «derivati dell'oxidrochinone».

(2) Zemplen. C. 1936, I, 2748.—C. 1942, II, 1017.—C. 1943, II, 323.—C. 1943, I, 959.

La dificultad que se presentan en algunas calconas a la isomerización se puede relacionar con la constitución de estas sustancias.

De los datos bibliográficos y de las experiencias resulta que reaccionan más fácilmente todas aquellas calconas que no poseen, en posición meta al grupo OH, grupos oxhidrílicos o metoxílicos, o bien aquellos que poseyendo un grupo en meta al OH libre tienen uno o dos grupos en posición orto o para.

Por ejemplo: de los derivados de la orto-oxi-calconas se obtienen fácilmente las correspondientes flavononas, mientras sólo con dificultad se logran transformar los derivados del 4-metoxi-2-oxi-calcona y del 4-6-dimetoxi-2-oxi-calconas en flavononas. Están de acuerdo con estas reglas el comportamiento de los derivados 6-metoxi-2-oxi-calconas, del 2-oxi-3-4-trimetoxi-calcona, del 2-oxi-3-4-dimetoxi-calcona y del 2-oxi-4-5-dimetilxcalcona, que se transforma en las correspondientes flavononas.

En cambio, parece no ejercen influencia en la isomerización los grupos sustituyentes del segundo anillo. Sólo se puede notar que, aumentando el número de los metoxilos, disminuye la solubilidad y, por tanto, la facilidad de dar flavononas.

En cambio, tiene influencia sobre la ciclación la naturaleza del radical; es decir, si se sustituye el radical benzoico por un radical furílico o por uno esterílico, no se tiene la formación de flavononas. Tal vez la presencia de un sistema de dobles enlaces conjugados turba el sistema de CO—CH=CH que se debe isomerizar.

En el caso concreto de nuestra flavonona se ha visto que el pH más conveniente es de 9,36 y que la operación se debe hacer del modo siguinte: 0,4 grs. de la calcona se disuelven en 25 cm³ de alcohol. A la solución se añaden 25 cm³ de una solución tampón (20 cm³ de glicocola, 0,1 molar y 5 cm³ de sosa 0,1 N). Se calienta durante tres horas al baño de maría con refrigerante de reflujo.

El líquido se extrae con éter en un embudo de decantación. Deben hacerse varias extracciones. La parte acuosa se tira y la parte etérea, después de agitarla con sosa dos o tres veces, se lava finalmente con agua. La solución etérea se seca con sulfato sódico y se destila. En este líquido ha pasado la flavonona. En la solución sódica queda la calcona no isomerizada que se puede recuperar acidulando con ClH.

Fórmula bruta: $C_{19}H_{20}O_6$.

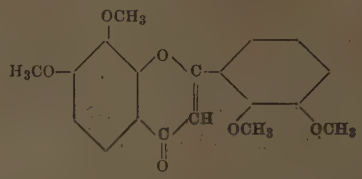
Cantidad de sustancia empleada para el microanálisis: 3,250 mlg.

$H_2O = 1{,}728$ $CO_2 = 7{,}744$

Calculado: C % = 66,5 Hallado: C % = 66,3

H % = 5,9 H % = 5,8

VI. *Síntesis de la 7-8-2'-3'-tetrametoxi-flavona.*



Se obtiene por oxidación suave de la calcona, utilizando como oxidante el $Se O_2$ (1).

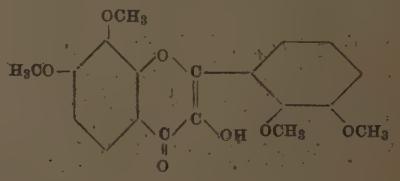
0,7 grs. de la calcona se disuelven en 7 c. c. de alcohol amílico. (Hecha la prueba con otros disolventes na va bien la reacción.) Se añaden 0,9 grs. de $Se O_2$. En un matracito, con refrigerante de reflujo, se hace hervir de ocho a diez horas, añadiendo $Se O_2$ hasta que no se reduzca. El líquido se filtra en caliente para separar el selenio, lavando el filtro con un poco de disolvente y con éter. En un embudo de decantación se agita varias veces con sosa para eliminar la calcona no oxidada, que es soluble en los álcalis. Se lava finalmente con agua y se destila en corriente de vapor el alcohol amílico. Queda un residuo amarillento muy soluble en alcohol, del cual no se logra cristalizar. Menos soluble en agua, de la cual cristaliza en copos grandes y blancos. Por recristalizaciones sucesivas se obtiene un producto blanquísimo: la flavona, p. f=115°.

Fórmula bruta: $C_{19}H_{18}O_6$.

Cantidad de sustancia empleada para el microanálisis: 3,331 mlg.

H_2O=1,585	CO_2=8,10
C %=66,38	Calculado: C %=66,4
H %= 5,3	» H %= 5,3

VII. *Síntesis del 7-8-2'-3'-tetrametoxi-flavonol.*



(1) Preparado del modo siguiente: 10 gr. de Se se echan poco a poco sobre ácido nítrico contenido en una cápsula. Se calienta al baño de maría evaporando a sequedad. Se reprende varias veces con agua y se filtra para eliminar el Se no oxidado. El producto seco se purifica por sublimación (en una cápsula con una gota de HNO_3 cons., cubierta con un embudo).

0,2 grs. de la calcona se disuelven en 20 cm^3 de alcohol etílico. Se añaden a la solución 16 c. c. de KOH N/10 en caliente. La solución adquiere color rojo. Se calienta al baño maría hasta ebullición y se añaden en este momento 2,6 c. c. de perhidrol. Se deja estar dos o tres horas y después se diluye con agua. Al diluir precipita el flavonol. De las aguas madres se puede extraer el flavonol que quedaba disuelto, tratando con éter. P. F. = 158°.

Recristalizado varias veces en benzol P. F. = 168°.

La preparación del flavonol se ha conseguido también con buen rendimiento, haciendo la operación del modo siguiente:

Se disuelven 0,5 grs. de calcona en 7 c. c. de metanol, se añaden 1,3 c. c. de NaOH 2 N, calentando ligeramente para lograr la perfecta solubilidad. Se añaden inmediatamente 1,5 c. c. de perhidrol. Después de dejarlo todo durante veinticuatro horas se acidifica con ClH 2 N. Precipita el flavonol, el cual se separa por filtración y se recristaliza en alcohol metílico.

Fórmula bruta: $C_{19}H_{18}O_7$.

Cantidad de la sustancia empleada para el microanálisis: 2,883 mlg.

$H_2O = 1{,}573$ $CO_2 = 6{,}768$

C % = 64,0 Calculado: C % = 63,7

H % = 5,3 H % = 5,0

CONCLUSIONES

1.ª Se ha sintetizado por primera vez la 2-oxi-3-4-2'-3'-tetrametoxi-calcona. Obteniéndola recristalizada de alcohol en cristales amarillos. P. F. 139°.

2.ª Se ha obtenido por primera vez la isomerización de la 2-oxi-3-4-2'-3'-tetrametoxi-calcona a flavonona. Recristalizada en alcohol cristales blanco-amarillentos.

3.ª Se ha sintetizado por primera vez la 7-8-2'-3'-tetrametoxi-flavona. Recristalizada en agua en forma de agujas grandes de aspecto sedoso. P. F. = 115°.

4.ª Se ha sintetizado por primera vez el 7-8-2'-3'-tetrametoxi-flavonol. Recristalizado del benzol en agujas blancas. P. F. = 168°.

5.ª Se han estudiado los factores que influencian la isomerización de calcona a flavonona, concretándolos en los efectos siguientes:

a) La isomerización está decisivamente influenciada por el pH.

b) Si se sustituye el radical benzoico por un radical furílico o por uno esterílico no se logra la formación de flavononas.

c) En el caso concreto de nuestra flavonona se ha visto que el pH más conveniente es el de 9,36.

d) Aumentando el número de metoxilos en el segundo anillo disminuye la solubilidad y, por tanto, la facilidad de dar flavononas.

Instituto Químico de la Universidad de Roma.

12. SOBRE DERIVADOS PIRROLICOS CON CADENA POLIHIDROXILICA. III, por José Fernández Jiménez y Antonio Ollero.

SUMMARY

The condensation of glucosine is tested with the ethylic esters of the propionilacetic acids, pyruvic and oxalacetic. On the first case there is condensation, not being possible however, to isolate condensated products from the two last esters. Taking into account these results, we make out the considerations that are described and we consequently try to condense the pyruvate and the oxalacetate with the glucose, not being possible to obtain in this case either, condensated products.

The products of the condensation of propionilacetate and acetondicarboxilate are oxidised with glucosamine, with the use of leaden tetracetate and periodical acid. In each case, with either of the oxidizers, the same derivates we describe are obtained and with greater efficiency when periodic acid is employed, due to the special conditions of the oxidation with this products; quantitative analytical applications are inferred.

Continuando trabajos anteriores (1), en los que nos proponíamos extender las condensaciones de ésteres cetónicos enolizables con el aminoazúcar glucosamina con formación de derivados pirrólicos con cadena tetrahidroxibutílica, hemos ensayado las de los ésteres etílicos de los ácidos propionilacético, pirúvico y oxalacético en las mismas condiciones experimentales que en casos anteriores.

Como era de esperar y a igual que su homólogo el éster acetoacético, el propionilacetato condensa, aunque con menor rendimiento, formando derivados pirrólicos, según los datos obtenidos. Sin embargo, tanto del piruvato como del oxalacetato, no hemos podido obtener productos condensados en los ensayos verificados en las mismas condiciones experimentales.

En un trabajo anterior (2) dimos cuenta que el acetopiruvato de etilo no condensaba con la glucosamina, siendo la causa probable de ello la fácil tendencia de este éster a formar un compuesto cuyas características se describían. Pero al no tener éxito los intentos de condensación con el piruvato y oxalacetato en las mismas condiciones, en las que condensan otros ésteres (acetil, propionil, butirilacético y éster acetondicarboxílico) cabe pensar en una causa común a aquellos ésteres que impida la condensación: la proxi-

midad del grupo enólico condensante al grupo carbetoxi, es decir, sus constituciones α-cetónicas.

Los derivados pirrólicos con cadena polihidroxílica que estudiamos se forman, como los derivados furánicos análogos, por condensación, con eliminación de agua entre los ésteres, y la glucosamina o glucosa, respectivamente; siendo el mecanismo de formación de ambas clases de derivados seguramente análogo (3).

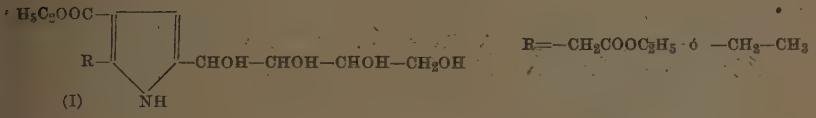
Al extender las condensaciones con otras aldoexosas distintas a la glucosa, fué comprobado que la configuración del azúcar es de importancia para que se realice la condensación, pues si bien la manosa condensa con los mismos ésteres β-cetónicos que con los que condensa la glucosa, con formación de los mismos derivados furánicos, los ensayos realizados para condensar la galactosa con el éster acetilacético han sido infructuosos (4).

La glucosamina empleada en nuestros trabajos es la llamada quitosamina (procedente de la quitina) que, configurativamente, es una manosamina o una glucosamina verdadera—queda por dilucidar definitivamente la configuración del carbo II—; es decir, se corresponde configurativamente con la manosa o con la glucosa, hexosas, cuyas diferencias espaciales, según se deduce de los resultados dichos, no tienen influencia en estas condensaciones.

Teniendo en cuentas estas consideraciones si el piruvato, oxalacetato y acetopiruvato no condensan con la glucosa, hay que deducir con toda probabilidad que la causa única y común que impide a estos ésteres condensarse con la glucosa y glucosamina es la contigüedad del grupo enólico condensante al grupo carbetoxi, es decir, sus constituciones α-cetónicas. Hemos intentado condensar con la glucosa el piruvato y oxalacetato en las mismas condiciones en las que se realizan las condensaciones de este azúcar con otros ésteres sin obtener éxito, lo mismo que con el acetopiruvato, como ya se indicó (5).

Nos proponemos, no obstante, condensar otros ésteres α-cetónicos, así como variar las condiciones experimentales antes de llegar a una conclusión definitiva, buscar explicaciones y relaciones. Además también nos proponemos ensayar condensaciones de ésteres α-acetónicos con aldoexosas distintas a la glucosa, así como condensaciones de ésteres α- y β-cetónicos con aminoazúcares distintos configurativamente de la glucosamina, pues creemos que de los resultados que obtengamos pueden deducirse consecuencias interesantes sobre la naturaleza de estas condensaciones.

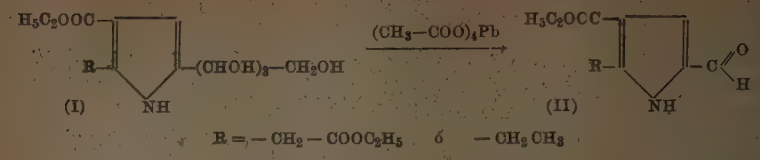
Para comprobar la existencia de la cadena tetraoxibutílica en los derivados obtenidos a partir de los esteres acetondicarboxílico, descrito en trabajo anterior, y el propionilacético, a los que asignamos las siguientes fórmulas:



hemos acetilado y benzoilado por diferentes métodos, obteniendo en todos los casos aceites que no hemos podido purificar por cristalización o destilación.

Hay que advertir la gran sensibilidad de estos derivados pirrólicos a los ácidos y a los álcalis (debido seguramente a la existencia conjunta del núcleo pirrólico y la cadena de polialcohol), y su inestabilidad, pues aun en su conservación en desecador sobre cloruro cálcico, en estado puro, amarillean y se resinifican con el tiempo. Esta sensibilidad debe ser la causa también de que los ensayos para saponificarlos y obtener los ácidos correspondientes, lo que se realiza con facilidad en los derivados furánicos análogos, no hayan dado resultado. Sin abandonar nuestras experiencias para obtener derivados manteniendo la cadena de polialcohol, nuestro interés se dirige también a destruir esta cadena, lo que conduciría a derivados pirrólicos más estables, cuya caracterización y estudio no sólo tiene importancia como identificación de nuestros productos de condensación, sino también para obtener derivados pirrólicos no reseñados en la bibliografía y cuyas obtenciones por métodos generales y corrientes serían difíciles o complejas de realizar.

Hemos sometido a la oxidación con tetraacetato de plomo los productos citados (la oxidación con permanganato potásico que nos conduciría a ácidos pirrólicos es de escaso rendimiento según trabajos anteriores). El empleo de este agente oxidante para degradar la cadena polihidroxílica fué aplicada por Müller y Vargas en el producto de condensación de la glucosamina y el éster acetilacético (6), y en compuestos furánicos análogos por G. González y L. Aparicio (7). En todos los casos es degrada la cadena con formación de un grupo aldehídico. Nuestras oxidaciones conducen también a derivados pirrólicos identificados como aldehidos, con un rendimiento aproximado del 60 %.

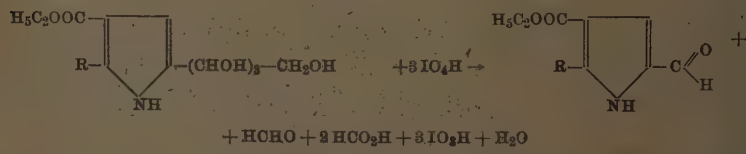


Además hemos oxidado los compuestos de referencia con ácido periódico con el objeto siguiente: La acción de este agente oxidante es generalmente idéntica en compuestos análogos a la del tetraacetato, pero siendo nuestros productos solubles en agua e insolubles o muy poco solubles en los disolventes (benceno, cloroformo, etc.), que comunmente exige la técnica del tetraacetato, la oxidación con periódico, soluble en agua, nos llevaría a los mismos aldehidos, pero en medio homogéneo con la consiguiente simplificación del método y mayor rendimiento. Efectivamente, por una simple reacción de precipitación obtenemos los mismos derivados obtenidos por oxidación con tetraacetato y con rendimientos casi cuantitativos.

Por otra parte, el empleo del periódico nos ha permitido hacer deducciones analíticas cuantitativas, pues según Malaprade (8) los polialcoholes alifáticos se oxidan cuantitativamente según:

$$CH_2OH - (CHOH)_n - CH_2OH + (n+1)IO_4H \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2\,HCHO + n\,HCOOH + H_2O + (n+1)IO_3H$$

pudiéndose valorar polialcoholes, dentro de ciertas condiciones experimentales, determinando el ácido periódico gastado en la reacción. Aplicando esta ecuación a nuestro caso, la oxidación debe verificarse de un modo cuantitativo, según:



Cada mol de compuesto exigiría para su oxidación tres átomos de oxígeno; determinando, pues, el periódico gastado en la oxidación de un peso determinado del compuesto hallaríamos los equivalentes gramos. En la parte experimental se describe el método seguido; los equivalentes hallados coinciden, dentro de los errores

experimentales, con los calculados, lo que prueba como es lógico de los pesos moleculares asignados a nuestros compuestos y a la vez de la existencia de la cadena tetrahidroxibutilada, hecho que es de importancia, ya que hasta ahora no hemos podido demostrar su existencia de un modo directo, es decir, por formación de derivados en los hidróxilos. Como prueba previa fueron determinados los equivalentes gramos, que coincidieron con los teóricos, de derivados furánicos análogos en los que la existencia de la cadena tetrahidroxibutílica está completamente demostrada; también en derivados furánicos han sido determinados por Jones (9).

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención del éster etílico del ácido 2-(arabo-tetroxibutil) 5-etil, pirrol, 4-carboxílico (fórmula I, R=—CH_2—CH_3).—14 grs. de clorhidrato de glucosamina se disolvieron en frío en la mínima cantidad de agua, neutralizándose la solución exactamente con la cantidad calculada de una solución concentrada de carbonato sódico. Se agregaron 10 grs. de propionilacetato de etilo, obtenido siguiendo las indicaciones de Fischer (10), y acetona hasta conseguir un líquido homogéneo. Después de un reposo de varios días a la temperatura ambiente se destiló la acetona y el agua al vacío, quedando un residuo que, por enfriamiento, cuajó en una masa cristalina, que fué lavada con éter y recristalizada en agua caliente. Rendimiento, 5 grs.; aproximadamente un 25 % del teórico. P. F. 128° Poco soluble en frío, en agua y alcohol etílico; soluble en caliente en ambos disolventes. Insoluble en éter. No reduce al Fenling.

Opticamente activo: 0,0965 grs. disueltos en 25 c. c. de agua; leído —0,11, tubo de 1 dm. $\left[\alpha\right]_D^{22} = -28$.

Composición centesimal:

Subt. pesada, 0,1500 grs.; CO_2, 0,3009 grs.; H_2O, 0,0969 grs.; C %, 54,70; H %, 7,23.

Nitrógeno (método H. ter Meulen).

Subst., 0,03415 grs.; HCl N/20 gastado, 2,35 c. c.; N %, 4,81.

Calculado para la fórmula $C_{13}H_{21}O_6N$. N %, 4,87; C %, 54,35; H %, 7,32.

Ensayos de condensación del piruvato de etilo y oxalacetato de etilo con la glucosamina.—Siguiendo las mismas normas y condiciones experimentales que en el caso del propionilacetato se trataron ambos esteres, obtenidos respectivamente, según Simon y Vanino (11), con cantidades equimoleculares de clorhidrato de glucosamina. Como residuo de la destilación casi total de la acetona y del agua, quedaron en ambos casos, líquidos muy espesos, sin que llegaran a cristalizar por abandono y enfriamiento; extraídos con éter se recuperaron casi en su totalidad el piruvato y oxalacetato.

Ensayos de condensación de la glucosa con el piruvato y oxalacetato de etilo.—A una mezcla íntima de 6 grs. de glucosa y 3 grs. de cloruro de cinc se añadieron 3 grs. de piruvato y 3 c. c. de alcohol etílico, calentándose con agitación a baño maría hasta formarse una masa homogénea. Esta se vertió sobre 25 c. c. de agua helada, no separándose ningún cuerpo sólido y sí un líquido aceitoso que resultó ser el piruvato inalterado casi totalmente.

10 grs. de glucosa, 6 grs. de cloruro de cinc, 6 grs. de oxalacetato y 6 c. c. de alcohol se mezclaron y trataron del mismo modo; no se pudo aislar ningún producto, recuperándose la mayor parte del ester.

OBTENCION DEL ESTER DIETILICO DEL 2-FORMIL, 4-CARBOXIL PIRROL, 5-ACETICO.

Fórmula II. ($R=—CH_2—COOC_2H_5$)

Por oxidación con tetracetato de plomo.—Se vertieron sobre 85 c. c. de benceno seco, 2,65 grs. del compuesto I ($R=—CH_2—COOC_2H_5$), y bajo enfriamiento con hielo y agitación se añadieron 3,6 grs. de tetraacetato de plomo, un pequeño exceso sobre la cantidad equimolecular. Se calentó la mezcla durante unos 15 minutos a 35° bajo agitación. Se filtró el diacetato formado y la solución bencénica, una vez lavada con agua y secada con cloruro cálcico se evaporó al vacío hasta reducir su volumen a una cuarta parte. Al poco tiempo cristalizó un producto que se lavó con muy poco benceno y recristalizó en una mezcla de agua-acetona. Rendimiento aproximado 60 % : P. F. : 79-80° Reduce al Fehling débilmente en caliente. Muy poco soluble en agua; soluble en alcohol, acetona y éter. Opticamente inactivo.

Composición centesimal:

Subst. pesada: 0,1128 grs.; CO_2: 0,2370 grs.; H_2O: 0,0588 grs. C% : 57,29. H% : 5,83.

Nitrógeno (método H. ter Meulen):

Subst.: 0,0356 grs. HCl N/20 gastado: 2,74 c. c. N% : 5,39.

Calculado para la fórmula $C_{12}H_{15}O_5N$: N% : 5,53; C% : 56,92; H% : 5,93.

Obtención de la semicarbazona.—0,39 grs. de clorhidrato de semicarbaziba y 0,62 grs. de acetato sódico se disolvieron en 2,5 c. c. de agua, añadiéndose a esta solución 0,39 grs. del producto en solución alcohólica; se calentó a baño maría durante unos 15 minutos. Al día siguiente cristalizó un producto amarillo, que fué recristalizado en alcohol. P. F. 175°.

Análisis de Nitrógeno:

Subst.: 0,0498; HCl N/20 gastado: 12,73 c. c. N% : 17,89.

Calculado para la fórmula $C_{13}H_{18}O_5N_4$ N% : 18,06.

Por oxidación con ácido periódico.—A 0,30 grs. del compuesto I ($R=—CH_2—COOC_2H_5$)) disuelto en la mínima cantidad de agua se le agregaron poco a poco 0,64 grs. de ácido periódico en solución concentrada, bajo enfriamiento

con hielo. Se abandonó durante 20 minutos a baja temperatura; el producto cristalino formado se lavó varias veces con agua fría para eliminr el exceso de periódico y se recristalizó en agua-acetona. El rendimiento es de un 85 %, pudiéndose recoger del líquido de cristalización más producto. Las propiedades características coinciden con las del compuesto obtenido por oxidación con tetraacetato. Su identidad fué confirmada por la prueba del punto de fusión mixto.

OBTENCION DEL ESTER ETILICO DEL 2-FORMIL, 5-ETIL, PIRROL, 4-CARBOXILICO.

(Fórmula II para R=—CH_2—CH_3)

Por oxidación con tetraacetato de plomo.—1,85 grs. del compuesto I (R=—CH_2—CH_3) puesto en suspensión en 30 c. c. de benceno seco fueron oxidados con 3 grs. de tetraacetato en las mismas condiciones experimentales que en el caso anteriormente descrito. El producto cristalino obtenido al evaporar el benceno fué recristalizado en agua-acetona. Rendimiento aproximado, 60 %. P. F., 125°. Reduce al Fehling en caliente. Muy poco soluble en agua, soluble en alcohol y bastante en acetona y éter. Opticamente inactivo.

Composición centesimal:

Subst. pesada: 0,1202 grs. CO_2: 0,2699 grs. H_2O: 0,0721 grs. C %: 61,23. H %: 6,71.

Nitrógeno (método H. ter Meulen).

Subst.: 0,0348 grs. HCl N/20 gastados, 3,50 c. c. N %: 7,04.

Calculado para la fórmula $C_{10}H_{13}O_3N$. N %: 7,18. C %: 61,54. H %: 6,67.

Obtención de la semicarbazona.—0,11 grs. del compuesto anteriormente obtenido, en solución alcohólica, fueron añadidos a una solución acuosa de 0,11 grs. de clorhidrato de semicarbazida y 0,20 grs. de acetato sódico. Tras calefacción suave de la mezcla al baño maría durante unos 15' cristalizó al cabo de algunas horas un producto amarillo que fué recristalizado en alcohol. Funde con descomposición a 235°.

Análisis de Nitrógeno:

Subst.: 0,0305 grs.; HCl N/20 gastados: 9,60 c. c. N%: 22,03

Calculado para la fórmula $C_{11}H_{16}O_3N_4$ N%: 22,22

Por oxidación con ácido periódico.—Se verificó la oxidación del mismo modo que en el caso anterior empleándose 0,20 grs. de I (R=—CH_2—CH_3) y 0,35 grs. de ácido periódico; un ligero exceso sobre la cantidad teórica. El producto cristalino obtenido con un rendimiento de un 85-90 %, después de recristalizado en agua-acetona, posee las mismas propiedades que el obtenido por la oxidación con tetraacetato. La identidad de ambos productos fué confirmada en la prueba del punto de fusión mixto; igualmente sus semicarbazonas.

DETERMINACION DE LOS EQUIVALENTES-GRAMOS DEL COMPUESTO DE FORMULA I (para R=—CH_2—$COOC_2H_5$) Y DEL COMPUESTO I (para R=—CH_2—CH_3) EN SUS OXIDACIONES CON ACIDO PERIODICO

La técnica seguida ha sido la siguiente: A un peso conocido de los productos se le agregaba en frío un volumen conocido de una solución decinormal de ácido periódico. La disolución del producto es relativamente rápida. Para saber cuándo la oxidación terminaba, una muestra de la solución era observada al polarímetro; como el compuesto a oxidar es ópticamente activo y el producto resultante de la oxidación inactivo, cuando no se observaba desviación la oxidación se consideraba terminada. Las observaciones realizadas indicaban que la oxidación era completa antes de los 30 minutos. Después de este tiempo, generalmente se dejaba unos minutos más para mayor seguridad, se tomaba la solución, con frecuencia transparente—pues el aldehido formado permanece en solución a las diluciones empleadas—, un volumen conocido, valorándose el periódico en exceso mediante una solución tipo de arsenito sódicc por el método de E. Müler (12) que lo permite valorar en presencia de ácido iódico. De este modo se determinaba el periódico gastado en la oxidación.

Equivalente gramo del compuesto I (*R*=—CH_2—$COOC_2H_5$).—Peso molecular, 345. 0,1029 grs. se disolvieron en 50 c. c. de solución 0,1 N de IO_4H, F=0,857 (1 c. c.=$4{,}28\times10^{-5}$ átomos de oxígeno); después del tiempc indicado, 10 c. c. de la solución gastaron 4,77 c. c. de solución 0,1 N de arsenito sódico (F=1,0083 que corresponden a 5,60 de la solución de periódico).

$50—(5{,}60\times5\times4{,}28\times10^{-5})=0{,}000941$ átomos de oxígeno; $0{,}000941\times345:0{,}1029$ =3,15 átomos de oxígeno. Equivalente: 54,76

Otra determinación: p. subst. 0,1325; c. c. de IO_4H: 28,15

Equivalente: 55,28

Equivalente calculado considerando que se gastan 3 atms. de O: 57,5

Equivalente gramo del compuesto I (*R*=—CH_2—CH_3). — Peso molecular, 287.

Peso subst.: 0,1246 c. c. de sol. de IO_4H gastados: 32,45.

Equivalente: 44,84

Peso subst.: 0,1274 c. c. de sol. de IO_4H gastados: 32,36.

Equivalente: 45,99

Equivalente calculado considerando que se gastan 3 atms. de O: 47,83

ENSAYOS DE ACETILACION Y BENZOILACION DE LOS COMPUESTOS DE FORMULA I

0,5 grs. de cada uno de los productos se disolvieron en 3 c. c. de piridina y se trataron con 3 c. c. de anhídrido acético; se calentó sobre baño de agua a unos 70°. Al cabo de una hora de calefacción la mezcla tomó color muy oscuro; se destiló al vacío la piridina y el acético, y el residuo de aspecto de resina oscura se intentó cristalizarle en alcohol de 80 % sin éxito.

0,5 grs. de cada uno de los compuestos se disolvieron en 3 c. c. de piridina, agregándose gota a gota y enfriando con hielo 3 c. c. de anhídrido acético. Se abandonó 48 horas a la temperatura ambiente, vertiéndose posteriormente sobre agua helada. Se separó un aceite espeso amarillo oscuro que fué lavado varias veces con agua, resultando infructuosos los intentos para cristalizarlo en alcohol, éter, cloroformo, benceno y ácido acético glacial. Igualmente no tuvo éxito el purificarlo por destilación: a unos 150° y a la presión mínima que pudimos obtener, 10 mm, el aceite se resinificaba ennegreciéndose sin destilar.

Ensayos de benzoilación.—0,3 grs. de cada uno de los derivados se disolvieron en 9 c. c. de sosa al 10 % agregándose a la solución 2 c. c. de cloruro de benzoilo gota a gota bajo enfriamiento, agitándose posteriormente hasta desaparición de olor a cloruro de benzoilo. Después de 24 horas la masa semisólida amarillaoscura fué lavada varias veces con agua, intentando su cristalización en varios disolventes sin conseguirlo.

Como los derivados benzoilados de los polialcoholes y azúcares están impurificados por el agente benzoilante que retienen con avidez el producto semisólido obtenido, se intentó purificar de la manera siguiente: se disolvió en éter, se destiló éste, disolviéndose el residuo en alcohol. La solución alcohólica se agitó con un poco de carbonato sódico y se precipitó por adición de agua, eliminándose el alcohol y el benzoato de etilo por arrastre en corriente de vapor. Se obtuvo un aceite espeso negruzco que se intentó cristalizar en varios disolventes con resultado negativo.

También se ensayó la benzoilación en solución piridínica en frío con el mismo resultado que en los casos anteriores.

* * *

Agradecemos al profesor García González sus consejos y orientación en la realización de este trabajo.

Instituto «Alonso Barba».
Laboratorio de Q. Orgánica. Universidad de Sevilla.
Noviembre 1947.

BIBLIOGRAFIA

(1) ANALES DE FÍSICA Y QUÍMICA. T. XLI, págs. 868 y 1.165.
(2) Loc. cit.
(3) Loc. cit. *García González.*—Rev. Acad. Ciencias, 31, 396 (1934) y AN. DE FÍSICA Y QUÍMICA, 32, 815 (1934).
(4) *G. González y L. Aparicio.*—AN. DE FÍSICA Y QUÍMICA. T. XLI, pág. 846.
(5) Loc. cit.
(6) B. 72, 1933 (1939).
(7) AN. DE FÍSICA Y QUÍMICA. T. XLIII, pág. 279.
(8) Bull. Soc. Chim. 43, 683 (1928).
(9) «Die Chemie des pyrrols», v. 3, pág. 405.
(10) J. Chem. Soc., 1945, pág. 116.
(11) Bull. Soc. Chim., 3, 13, 477 y «Präparative Chemie». II.
(12) «Tratado de Química Analítica». Treadwell, II, pág. 589. IV ed. esp.

13. DESTRUCCION DE LA «BETA» LACTOSA DURANTE LA CONSERVACION DE LA LECHE EN POLVO DESCREMADA,

por SARA BORRELL.

SUMMARY

The work we faced was to follow the possible destruction of the lactose of uncreamed milk in powder, which had been preserved during some months at different temperatures, in different degress of dampness and packed in an atmosphere of air or nitrogen.

This vork was one of the aspects of the preservation of milk in powder, which had not yet been achieved in The H.D.R.I. and which would complete the different facets of the problem which is being carried through on the preservation of milk in powder in The H.D.R.I. (Ayr) and in The L.T.R.S. (Cambridge).

For the present study we had samples of uncreamed milk in powder with the following characteristics:

«L» uncreamed milk in powder with a 2,7 % of dampness.
«M» » » » 4,6 » »
«N» » » » 7,2 » »

packed in an atmosphere of air or nitrogen and having all of them been submitted to the action of different temperatures (20°, 28,5° and 37°) during a period of time comprised between a week and 630 days.

La proporción de lactosa que entra en la composición de la leche en polvo descremada es aproximadamente de un 50 %; por consiguiente, es de esperar que algunas de las propiedades de este azúcar se encuentren reflejadas en los derivados lácteos y más aún, en la leche en polvo descremada, producto alimenticio objeto de nuestro análisis.

Es posible que la hidratación y deshidratación de leches en polvo con distintos grados de humedad pudiera ser debida a la lactosa y no a las proteínas como se ha creído.

¿Hasta qué punto y en qué forma está ligada la lactosa con la conservación de la leche en polvo?

¿Se encuentra bajo forma amorfa o cristalizada?

¿Qué proporciones de formas «alfa» y «beta» existen? ¿Es la misma que en la leche cruda?; ¿varían a través del tiempo que dura su conservación?

¿Qué relación existe entre la lactosa y la aparición del color caramelo que se produce en las leches en polvo a través del tiempo?

Según Dood, Willman y Sharp, el color caramelo que va adquiriendo el suero de leche desecado es debido a la reacción entre el azúcar reductor (lactosa) y ciertos aminoácidos procedentes de la hidrólisis de las proteínas, contenidas en el suero de la leche.

Sin embargo, otros autores creen que el color pardo amarillento que se produce tanto en la leche concentrada como en la condensada, es debido a un proceso de caramelización del azúcar de leche por la acción de la temperatura a que la leche es sometida durante el proceso de elaboración de estos productos.

Webb y Holm estudian el cambio de color (aparición de colores oscuros) y dicen que no es debido a la acción del tiempo, sino a una reacción de naturaleza catalítica.

Por otra parte, se cree que son ciertos aminoácidos los que, en la relación «lactosa-proteína», son responsables del oscurecimiento de las proteínas de la leche en polvo.

Parece que el azúcar se combina con el grupo NH_2 bloqueando así el grupo alcalino, queda libre el ácido y se produce una reducción del pH que va acompañado de la formación de productos altamente coloreados.

Es conocido el hecho que que si un azúcar se calienta con un álcali, tiene lugar la aparición de un color pardo. Así, el complejo «aminoácido-azúcar», tendería de igual modo a la adquisición de un color pardo. Este fenómeno se produciría especialmente en el caso de un azúcar reductor (la lactosa en éste) debido a la labilidad de los grupos aldehido o cetona que en ellos existen.

La teoría de la condensación «azúcar-aminoácido» está apoyada por la acción inhibidora del formaldehido. Se ha visto que la aparición de colores oscuros podría prevenirse por la presencia de pequeñas cantidades de formaldehido y así, cuando la leche concentrada se esteriliza en presencia de cantidades adecuadas de formol, el producto aparece de un color casi tan blanco como la leche natural.

La lactosa de la leche en polvo, según Hausen y Hering, es amorfa, pero indican que cuando posee un 3 % de humedad pasa a la forma hidratada.

Troy y Sharp dicen que se produce un cambio de «beta» a «alfa» cuando se conserva leche en polvo de elevado grado de humedad, y que este cambio va acompañado de la formación de cristales de alfa lactosa.

Parece que la leche se deseca antes de que la lactosa empiece a

cristalizar o al menos, antes de que ninguna transformación entre las formas alfa y beta pueda tener lugar, habiéndose demostrado que la lactosa de la leche en polvo descremada, recién obtenida, no es cristalizada.

Según Gillis, la relación de equilibrio de las formas «beta/alfa» es de:

a 0°=1,65, a 25°=1,58, a 100°=1,33,

aproximadamente, es decir, la relación disminuye cuando la temperatura se eleva, siendo probablemente debido a que la leche es desecada a temperatura superior a 25°.

Erdmann dice que la rotación de una solución recientemente preparada de «beta» lactosa aumenta con el tiempo, mientras que

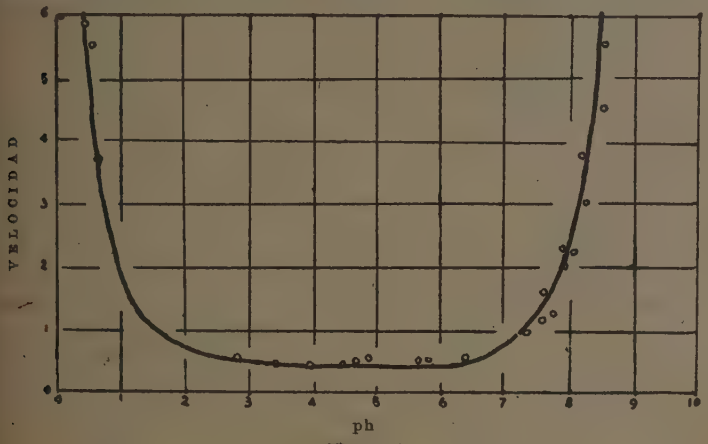


Figura 1

las de «alfa» disminuyen, hecho que es confirmado por Dubrunfant. Sin duda se produce cambios de una a otra forma, debiendo recordarse que el poder rotatorio de «beta» es más bajo (35°,4) que el de «alfa» (86°,0).

Los ácidos aceleran la disminución de la rotación de «alfa» y el hidróxido amónico produce el cambio casi instantáneamente. En términos generales, parece que los ácidos concentrados desplazan el equilibrio hacia la formación de «alfa», mientras los álcalis concentrados lo hacen también hacia «beta».

Si la precipitación se hace a un pH comprendido entre 2 y 7, el cambio es mínimo, pero se hace máximo si se opera en un pH muy próximo a 0 ó a 9 (Ver fig. 1).

PARTE EXPERIMENTAL

Se comenzó el trabajo haciendo un estudio de los diferentes métodos empleados para determinar la lactosa, con el fin de ver cuál de ellos iría mejor y escoger aquel que reuniera al mismo tiempo, mayor exactitud y rapidez.

No ha de olvidarse que trabajamos con leche en polvo, es decir, con leche que fué sometida a la acción de relativamente altas temperaturas, durante la cual las proteínas han podido sufrir alteraciones en su constitución y como consecuencia podrían interferir en los resultados.

Se hizo un estudio práctico de seis métodos y se vió que, si bien los resultados concordaban perfectamente cuando se determinaba la lactosa de la leche cruda y no eran demasiado dispares si se hacía con leche en polvo recién obtenida, las cifras obtenidas para la leche en polvo conservada durante trece meses a 37°, eran, no sólo diferentes según se efectuase la determinación por métodos gravimétricos o polarimétricos, sino que, dentro de estos últimos, los resultados eran distintos según el agente clarificante que se utilizaba.

Así comencé utilizando el nitrato mercúrico en solución ácida y si bien para las muestras «frescas» de leche en polvo los filtrados eran perfectos, no sucedía así con las leches conservadas durante un período de varios meses.

Ensayé entonces la utilización del acetato de cinc y ferrocianuro potásico, obteniendo precipitados que tardaban más tiempo en ponerse turbios. Sin embargo, este método es más largo y laborioso, por lo que no ofrecía gran ventaja para nuestro trabajo.

El tercer reactivo que utilicé fué el sulfato de cadmio en solución sulfúrica, con el que se logra, salvo en muestras muy antiguas, unos filtrados perfectos. Es un método bastante rápido.

Los resultados obtenidos por estos tres métodos fueron:

METODOS POLARIMETRICOS

Lactosa total (gr. %)

MUESTRA	$(NO_3)_2Hg$	SO_4Cd	$(Fe(CN)_6)K_4$ y $(CH_3COO)_2Zn$
Leche cruda	5,22	5,10	5,22
(1) L-P. Control «H» ...	52,86	52,16	53,72
L-P. 400 días «H»	45,35	45,54	44,98

Es decir, no lo suficientemente concordantes y exactos para poder seguir la posible destrucción de la lactosa en la leche en polvo conservada durante un espacio de tiempo no demasiado largo.

Sin duda el tiempo que transcurre desde la adición del reactivo y el momento de hacer la lectura puede variar bastante de una muestra a otra y los resultados de los distintos métodos y aun dentro de uno mismo, no pueden controlarse perfectamente.

(1) L-P. abreviatura que empleamos para leche en polvo.

Indudablemente, los métodos gravimétricos son los más exactos, y así, para poder ver con cuál de los anteriores coincidían los resultados, estudié el método oficial de A. O. A. C. y el de Munson y Walker.

Los resultados que con ellos obtuve fueron:

MÉTODOS GRAVIMETRICOS

Lactosa total (gr. %)

MUESTRA	Met. de Munson y Walker	Met. Oficial de A.O.A.C.
Leche cruda	.....	5,15
L-P. Control «H»	51,00	51,40
L-P. 400 días «H»	46,70	46,44
L-P. Control «M»	.....	52,80
L-P. Control «L»	.....	53,64

Como vemos, para la leche cruda las cifras obtenidas son perfectamente concordantes, pero no sucede así con la leche en polvo «fresca», para la que obtuve resultados más altos por los métodos polarimétricos, ni con la leche conservada durante un período superior a un año, en que los resultados de los métodos gravimétricos son los que dan las cifras altas.

Promedio de los métodos empleados

MUESTRA	Polarimétricos	Gravimétricos
Leche cruda	5,18	5,15
L-P. Control «H»	52,91	51,40
L-P. 400 días «H»	45,29	46,57

Esto hace pensar que en la leche en polvo existen compuestos que a más de la lactosa, tienen acción sobre la luz polarizada, y que quizás se transforman durante la conservación de la leche en polvo.

Decidí, pues, seguir probando agentes clarificantes y así llegué a la utilización del cloruro mercúrico en solución alcohólica y con el cual se logra no sólo unos filtrados perfectos, sino que el método permite hacer la lectura polarimétrica a los nueve minutos exactos de adicionar el reactivo.

Si bien las cifras que se obtienen son más bajas que las de los métodos polarimétricos, la sencillez, rapidez y exactitud que se logra en los duplicados, hizo que este método fuera el escogido para la realización de nuestro trabajo. Con él no solamente se podría seguir la destrucción de la lactosa total, sino la transformación de formas *alfa* y *beta*.

* * *

La base del método seguido consiste en obtener rápidamente una solución clarificada de la leche en polvo, y hacer, rápidamente también, la lectura en el polarímetro. Después se abandona la solución durante varias horas para lograr un equilibrio de las formas *alfa* y *beta*, pasadas las cuales se hace

nueva lectura en el polarímetro. La lactosa total se calcula a partir de la lectura final y la proporción de *alfa* y *beta* por diferencia entre las lecturas empleando las fórmulas que más adelante se dan.

Determinación de alfa y beta lactosa

La dificultad está en obtener rápidamente una solución acuosa clara, en la cual la mutarrotación no haya sido acelerada por la precipitación de las proteínas.

La mayor parte de los agentes clarificantes empleados no son buenos, ya que aceleran la mutarrotación, y no hemos de olvidar que es necesario operar dentro de un pH de 4 a 6. De todos los reactivos que se utilizan, el que va mejor es la solución alcohólica de cloruro mercúrico.

Para lograr exactitud con este método es preciso tener muy en cuenta una serie de pequeños detalles.

Si la lactosa de la leche en polvo no se ha disuelto totalmente para el momento en que se agrega la solución alcohólica de cloruro mercúrico, el alcohol retardará la disolución de la lactosa y como consecuencia la lectura estaría falseada. Al mismo tiempo, si la disolución no fué total, parte de la lactosa puede ser separada al filtrar el precipitado de las proteínas.

Hay veces en que la disolución es más lenta por la presencia de grumos o incluso por la existencia de cristales de lactosa de mayor tamaño, por lo que es absolutamente imprescindible una pulverización perfecta en seco, es decir, antes de agregar el disolvente.

Si la disolución se hace en un morterito o, mejor todavía, en una pequeña cápsula de porcelana (en ella se trabaja más fácilmente y con mayor limpieza y exactitud), se puede pulverizar la muestra en seco por espacio de un par de minutos y agregando luego el agua poco a poco, se logra una perfecta desintegración de los grumos existentes en algunas muestras, pudiendo hacerse la extracción de una manera mucho más perfecta y rápida.

La disolución debe hacerse a 17° para con el calor liberado al agregar la solución alcohólica de cloruro mercúrico alcanzar los 25° a que debe hacerse la lectura polarimétrica.

Se usa alcohol por ser un buen disolvente del cloruro mercúrico, porque coadyuva a la precipitación de las proteínas y porque previene la posible adsorción de la lactosa por el carbón adsorbente («norrit»), caso de ser necesario su empleo para decolorar las soluciones de algunas muestras.

Sin embargo, no debe olvidarse que si se agrega demasiado alcohol se afecta la disolución de la lactosa y la rotación, debiendo, pues, usarse solamente la cantidad imprescindible.

Si fuese necesaria la utilización del carbón adsorbente debe agregarse en forma de suspensión acuosa para evitar la formación de espuma.

No hay que hacer ninguna corrección por el volumen del carbón adsorbente, ni tampoco por el precipitado de las proteínas, ya que sería muy pequeña, pues la lactosa que pudiera ser adsorbida y el efecto de la solución de cloruro mercúrico en la rotación de la lactosa están aproximadamente compensados por el aumento de contracción producido por el volumen desplazado por la fase sólida.

A pesar del pH y el valor del «buffer» de la leche en polvo ser, normalmente, suficientes para reducir el pH del carbón adsorbente y prevenir una rápida aceleración de la mutarrotación por la reacción alcalina que el carbón pudiese tener, es aconsejable ajustar previamente a un pH 4-5 suspensión del carbón adsorbente.

A veces, el líquido que filtra después de la precipitación de las proteínas con el Cl_2Hg es algo turbio. El mejor método de evitarlo es hacer la disolución de la leche en polvo en una solución diluída de ácido oxálico. Su acción no es clara. Quizás la turbidez sea debida a la formación de un compuesto de naturaleza coloidal en el que interviene el calcio, que con el empleo del oxálico sería precipitado, evitándose o, al menos, retardándose la formación con el empleo de dicho disolvente, en vez de hacer la disolución de la leche en agua destilada solamente.

Podría acelerarse la rotación final con el empleo de álcalis, pero no es aconsejable ya que si se agrega en exceso puede afectarse la rotación y si poco no se acelerara la mutarrotación con la velocidad que se suponía. El empleo de álcalis tendría que ir acompañado de la determinación del pH de cada muestra de leche en polvo. Por otro lado, podría darse lugar a la formación de óxido mercúrico. Por todo ello es preferible dejar pasar un mínimo de ocho horas antes de hacer las segundas lecturas.

Si cuando van a hacerse éstas, el líquido estuviera ligerísimamente turbio, deberá filtrarse e incluso agregar un cristalito de ácido oxálico previamente, con lo que el líquido que filtra será perfectamente transparente.

El poder rotatorio específico para la «alfa» y «beta» lactosa operando a 25° y con luz de 589 $m\mu$ es:

Para «alfa»-lactosa, 89°,5.

Para «beta»-lactosa, 35°,0.

Para la mezcla en equilibrio y a concentraciones entre 10 grs. y 250 grs. de lactosa anhidra por litro, 55°,1.

Por deducción se llega a las fórmulas que damos a continuación por las que se calculan los tantos por ciento de «alfa» y «beta» lactosa anhidra que existen en el problema. La lactosa total se calcula multiplicando la rotación final (promedio de las diez lecturas que se hacen pasadas las ocho horas) por 18,15, si el tubo polarimétrico es de 4 decímetros.

PRACTICA DEL METODO

REACTIVOS.—*Solución alcohólica de cloruro mercúrico.*—Disolver 264 grs. de cloruro mercúrico en un litro de alcohol de 95°. Dejar reposar durante la noche y filtrar. Para cada determinación se necesitan 10 c. c.

Solución de ácido oxálico.—Disolver 9 grs. de ác. oxálico cristalizado en un litro de agua destilada. Para cada determinación se necesitan unos 45 c. c.

Suspensión de carbón adsorbente («norrit»).—Hacer una suspensión de 120 grs. de carbón en 900 c. c. de agua. Ajustar a pH 4-5 con ác. clorhídrico y completar a un litro. Cada determinación necesitará unos 5 c. c. de la suspensión.

MANERA DE OPERAR.—Se pesa exactamente 2,500 grs. de la leche en polvo y se pasa cuidadosamente a una cápsula de porcelana de unos 150 c. c. de capacidad.

Pulverizar con la mano de un mortero durante un minuto aproximadamente.

Agregar 10 c. c. de la solución de ácido oxálico y mirar la hora. La solución de oxálico debe estar a 17°.

Mezclar suavemente para formar una papilla homogénea. Ir agregando más disolvente hasta llegar a unos 300 c. c. y mezclar agitando intensamente con la mano del mortero. Pasar la suspensión o solución obtenida, a un matraz aforado de 100 c. c. de capacidad. Lavar el mortero dos o tres veces con el disolvente empleando unos cinco c. c. cada vez, es decir, hasta haber utilizado en total 45 c. c. de la solución de ac. oxálico.

Completar la loción de la cápsula con unos 20-25 c. c. de agua destilada a 25° pasando las aguas de loción al matraz aforado.

Mezclar bien, imprimiendo un movimiento giratorio al matraz, para de este modo evitar la formación de espuma.

Agregar 10 c. c. de la solución alcohólica de cloruro mercúrico y de nuevo mezclar suavemente haciendo girar el matraz durante medio minuto. Completar con agua destilada a 25°, hasta la señal de enrase.

Tapar bien y agitar fuertemente durante medio o un minuto. Pasar la totalidad del contenido del matraz a un filtro de pliegues y rápidamente hacer la lectura en el polarímetro con el líquido filtrado.

El baño donde estará contenido el tubo del polarímetro, y el matraz donde se va recogiendo el filtrado, deberán estar a 25°, para que así la primera lectura sea exacta.

Desde el momento en que se agregó la primera porción del disolvente a la leche en polvo, hasta el de hacer la primera lectura en el polarímetro, debe transcurrir, según Sharp, cinco minutos. Nosotros no hemos podido operar tan rápidamente, quizás por analizar muestras de leche en polvo bastante deterioradas en algunos casos, y el tiempo transcurrido en nuestras determinaciones fué siempre de nueve minutos. Evidentemente, lo esencial para nuestro trabajo es operar siempre en idénticas condiciones con todas las muestras y preferí adoptar los nueve minutos para todas ellas a que existiese una diferencia de cuatro minutos entre las muestras de leche en polvo frescas y las conservadas por un período de tiempo de más de un año.

Se hacen once lecturas con intervalos de un minuto (la primera será a los nueve de agregar la primera porción del disolvente y la última a los diecinueve minutos).

Con estos números se construye una gráfica poniendo en el eje de las Y las lecturas polarimétricas y en el de las X el tiempo. Entre los once puntos (que representan las once lecturas del polarímetro) se traza la mejor línea y extrapolando a 0 minutos, tendremos la lectura inicial, es decir, la correspondiente al momento de agregar el disolvente. Este número será la letra I de nuestras fórmulas.

Pasadas un mínimo de ocho horas se hacen otras diez lecturas con inter-

valos de un minuto también. La media aritmética de estas lecturas será la letra F de las fórmulas

$$\% \text{ «beta»-lactosa anhidra} = \left(\frac{I}{F} - 0{,}635\right) 101{,}1$$

$$\% \text{ «alfa»-lactosa anhidra} = \left(1{,}624 - \frac{I}{F}\right) 101{,}1$$

Muestras con un 7,2 % de humedad, envasadas en atmósfera de aire o nitrógeno y conservadas a 37° C.

MUESTRA	LACTOSA TOTAL		FORMA ALFA	
	Aire	Nitrógeno	Aire	Nitrógeno
«Fresca»	50,28		39,74	
De 7 días	47,44	.....	54,29	.....
» 28 »	45,70	46,80	64,30	58,56
» 45 »	44,40	.....	75,15	.....
» 63 »	.....	45,06	.....	66,32
» 85 »	43,30	44,02	81,54	72,10
» 129 »	44,10	43,14	91,95	76,55
» 182 »	.....	42,40	.....	80,60
» 212 »	.....	42,36	.....	92,70
» 400 »	41,76	.....	97,46	.....

Muestras con un 7,2 % de humedad, envasadas en atmósfera de aire o nitrógeno y conservadas a 28°,5 C.

MUESTRA	LACTOSA TOTAL		FORMA ALFA	
	Aire	Nitrógeno	Aire	Nitrógeno
«Fresca»	50,28		39,74	
De 99 días	46,76	46,06	53,58	58,50
» 175 »	44,12	45,74	69,20	63,61
» 242 »	44,64	44,58	77,60	73,10
» 324 »	42,66	44,56	78,60	74,10

Muestras con un 7,2 % de humedad, envasadas en atmósfera de aire o nitrógeno y conservadas a 20° C.

MUESTRA	Aire	Nitrógeno	Aire	Nitrógeno
	LACTOSA TOTAL		FORMA ALFA	
«Fresca»	50,28		39,74	
De 152 días...	50,40	.....	44,20	.....
» 262 »	47,60	49,70	56,90	48,00
» 412 »	46,80	49,44	58,81	52,23
» 590 »	45,42	49,69	63,62	51,60

Muestras con un 4,6 % de humedad, envasadas en atmósfera de aire o nitrógeno y conservadas a 37° C.

MUESTRA	LACTOSA TOTAL		FORMA ALFA	
	Aire	Nitrógeno	Aire	Nitrógeno
«Fresca»	51,34		45,51	
De 630 días...	48,24	49,54	42,05	44,19

Muestras con un 2,7 % de humedad, envasadas en atmósfera de aire o nitrógeno y conservadas a 37° C.

MUESTRA	LACTOSA TOTAL		FORMA ALFA	
	Aire	Nitrógeno	Aire	Nitrógeno
«Fresca»	51,20		45,70	
De 630 días...	50,66	51,10	42,68	43,48

La leche *cruda* tiene un 4,65 % de lactosa total y un 38,83 de forma alfa (la leche pertenecía a la granja de The H. D. R. I.).

En las tablas no damos las cifras para la forma «alfa» ya que en todas, es la diferencia de «alfa» ciento; existiendo sólo en alguna muestra un error que nunca llega al 1 %.

* * *

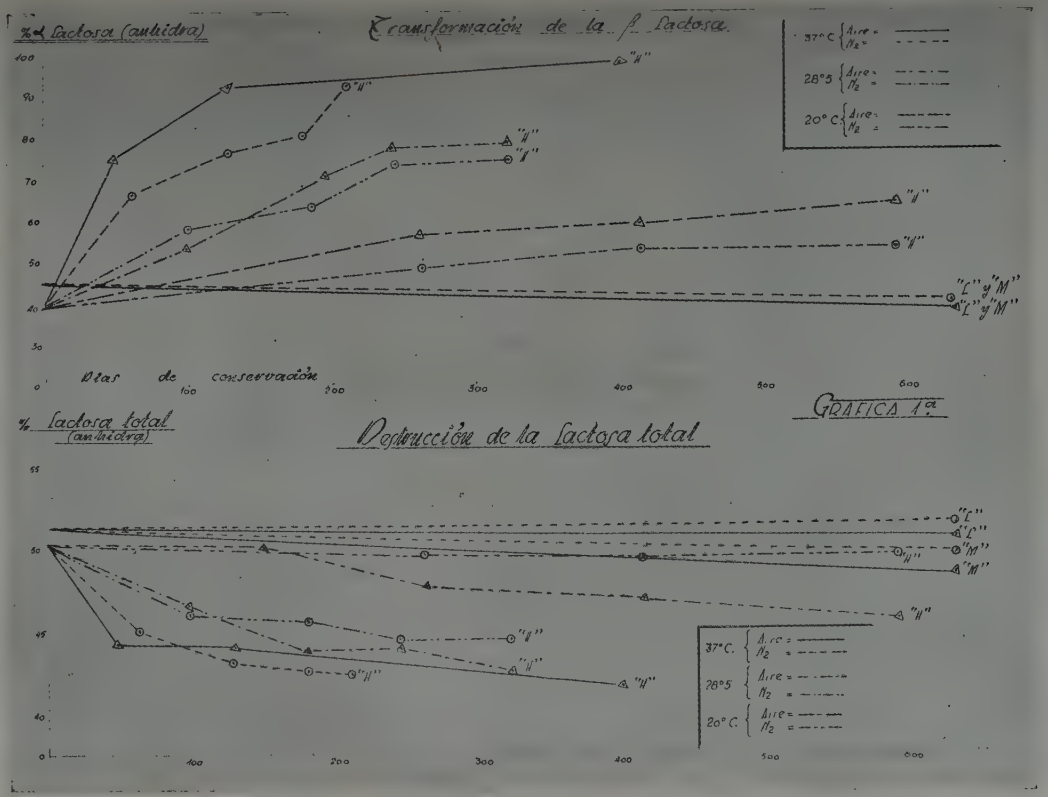
¿Por qué existe diferencia entre los métodos polarimétricos estudiados? Posiblemente es debido al factor tiempo. Según el método que se siga, el tiempo que transcurre entre la adición del o de los reactivos empleados para la desproteinización de la leche en polvo y el momento en que se hace la lectura en el polarímetro es variable; por tanto, bien pudiera este factor influir en el resultado, debido a la mutarrotación del azúcar.

Por otra parte, el distinto resultado que se obtiene con los métodos polarimétricos y los gravimétricos, es posible sea debido a la presencia de hidrolizados proteínicos, que puede vayan variando durante la conservación de la leche en polvo.

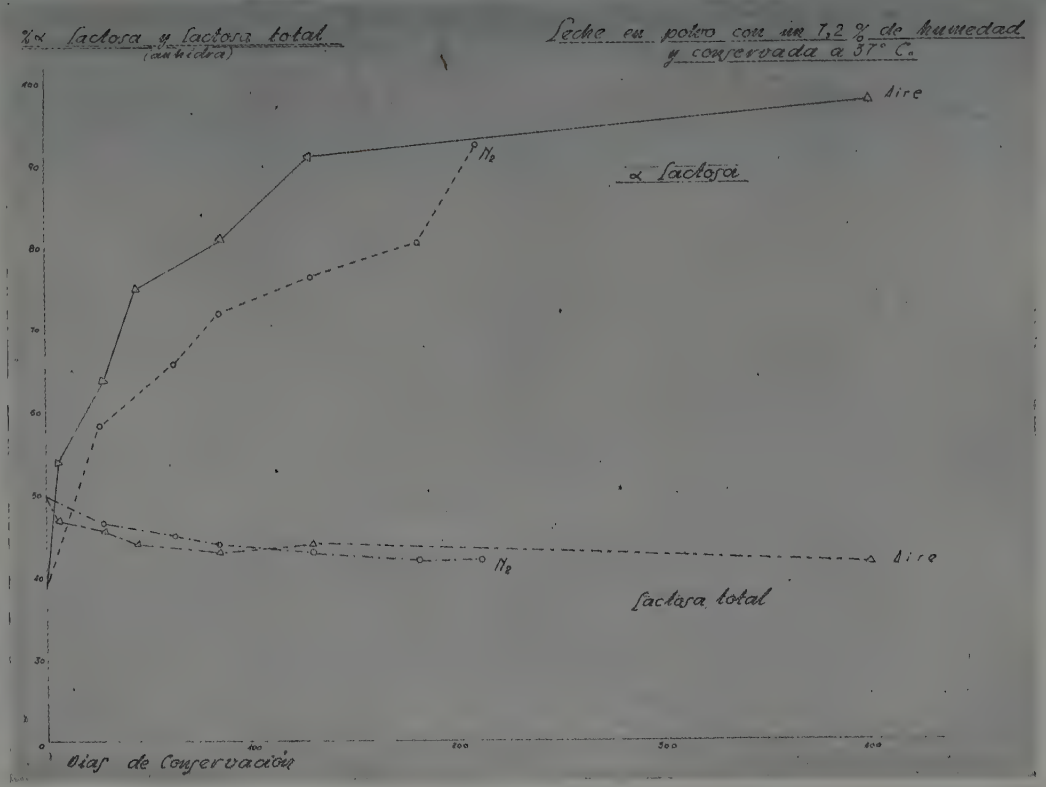
McDowell dice que el tanto por ciento de nitrógeno existente en el filtrado de leche desproteinizada con hidróxido de cadmio o cinc es menor que cuando se emplean otros agentes clarificantes, y Richmond llama la atención a que las proteínas y sus productos de hidrólisis son normalmente levogiros y encuentra que la adición de ácido fosfowolfrámico a un filtrado previamente tratado con nitrato mercúrico da una lectura polarimétrica más alta.

Evidentemente, el cadmio y el cinc eliminan también algún compuesto o compuestos que son dextrogiros y entre los cuales pueden incluirse los aminoácidos.

Por tanto, sería necesario hacer una determinación del nitrógeno en los filtrados de leche desproteinizada por diversos agentes clarificantes, para así


% α Lactosa (anhidra)
Transformación de la β Lactosa
37° C { Aire = N2 =
28°5 { Aire = N2 =
20° C { Aire = N2 =
"H"
"H"
"H"
"H"
"H"
"L" y "M"
"L" y "M"
Días de conservación
100
200
300
400
500
600
GRAFICA 1.ª
% Lactosa total (anhidra)
Destrucción de la Lactosa total
"L"
"L"
"M"
"M"
"H"
"H"
"H"
"H"
"H"
37° C. { Aire = N2 =
28°5 { Aire = N2 =
20° C { Aire = N2 =

GRAFICA 1.ª


% α lactosa y lactosa total
(anhidra)
Leche en polvo con un 1,2 % de humedad
y conservada a 37° C.
Aire
N2
α lactosa
Aire
N2
lactosa total
Dias de Conservación

GRAFICA 3.ª

saber cuál de ellos es el mejor para la determinación de la lactosa total de la leche en polvo, trabajo que no pude realizar por falta de tiempo.

Utilizando el método del cloruro mercúrico se llega a las siguientes

CONCLUSIONES

Existe una *destrucción de la lactosa total* de la leche en polvo descremada a través de su conservación (Gráfica 1.ª).

En las muestras con un 7,2 % de humedad la destrucción es más rápida y mayor cuando la leche se conserva a 37° que cuando lo es a 28°,5 o 20° y ligeramente superior si fué envasada en atmósfera de aire, que en atmósfera de nitrógeno.

La destrucción de la lactosa en leches con un 4,6 % de humedad es pequeña incluso en la que fué conservada a 37°.

La destrucción en las que contienen un 2,7 % de humedad es prácticamente nula.

Existe una *transformación de la «beta» lactosa a forma «alfa»* durante la conservación de la leche en polvo descremada (Gráfica 2.ª).

Esta transformación es mucho mayor y más rápida en las leches que contienen mayor tanto por ciento de humedad (7,2 %), y conservadas a 37 ° (Gráfica 3.ª).

Ligeramente mayor y también más rápida a igualdad de tiempo en las muestras envasadas en atmósfera de aire que en las que lo fueron en atmósfera de nitrógeno.

En las muestras con un 4,6 o 2,7 % de humedad se produce un cambio muy pequeño y lento de la forma «alfa» a «beta», no llegando la máxima transformación de estas muestras a un 3,5 % en 360 días.

En las leches con un 7,2 % de humedad, pero que fueron conservadas a 28°,5, la transformación es menor y más lenta que en las que lo fueron a 37°, siendo aún más lenta en las conservadas a 20° C.

* * *

Este trabajo fué realizado en The Hannah Dairy Research Institute de Ayr (Escocia), mientras disfrutaba de la beca que, por concurso, me fué concedida por la Junta de Relaciones Culturales (octubre de 1946).

Deseo dar aquí las gracias a todas aquellas personas que tan amablemente me ayudaron durante mi estancia en The Hannah

Inst. y especialmente a su director, Dr. Norman C. Wright, al jefe de la sección de Química, Dr. R. Waite y a Mr. J. C. D. White, del laboratorio de Química Técnica donde este trabajo fué llevado a cabo.

Madrid, enero de 1948.

BIBLIOGRAFIA

Blackword.—J. Dairy Res., 1934, 5, 245.
Dood, Willman y Sharp.—Jour. Ind. Eng. Chem., 1942, 34, 1460.
Dook.—N. Z. J. Sci. Tech., 1939, 21, 91, B.
Dubrunfant.—Comp. r., 1856, 42, 228-233.
Erdmann.—E. O., 1855 (no publicado).
Fujita y Iwatake.—Biochem. Z., 1931, 242, 43.
Gillis.—Rev. trav. chim. (Pays Bass), 39, 88-125.
Garrison.—J. Ass. Off. Agric. Chem., 1937, 20, 343.
Garrison.—J. Ass. Off. Agric. Chem., 1939, 22, 489.
Hausen y Hering.—Proc. World's Dairy Congress, 1923, ii, 1154-1156.
Hunziker.—Condensed milk and milk powder.
McDowell.—J. Dairy Res., 1941, 12, 131.
Munson y Walker.—A. O. A. C., 1946.
Richmond—Analyst, 1910, 35, 516.
Sharp y Doob.—J. Dairy Sc., 1941, 24, 589.
Senogyi.—J. Bial. Chem., 1930, 86, 655.
Toy y Sharp.—J. Dairy Cs., 1930, 13, 140-157.
Vieth.—Dairy Chemistry (by Richmond).
Webb y Holm.—J. Dairy Sc., 1930, 13, 25.
The Analyst, 1930, 55, 111. (Método oficial de S. P. A.)

BIBLIOGRAFIA

MACRO Y SEMIMICROMÉTODO EN LA QUÍMICA ORGÁNICA, por *Nicolás D. Cheronis*. Traducción del profesor Ricardo Granados. Editorial M. Marín, Barcelona, 1947.

El objeto principal de este Manual de Laboratorio es iniciar al estudiante de Química Orgánica en la práctica de la técnica semimicro. El autor señala las ventajas de este método frente al tradicional y lo aplica a la preparación de las especies orgánicas más corrientes. Considera posible conseguir todas las finalidades que persigue un curso práctico de Química Orgánica con el uso de semimicrométodos. No obstante, en cada caso describe paralelamente el macrométodo ordinario, cuyo enorme valor formativo es indudablemente difícil de superar, con objeto de no apartarse radicalmente del camino tradicional.

La obra, concebida en un plan muy elemental, está dividida en tres partes: la primera comprende una serie de operaciones generales de uso frecuente, y las otras la preparación y estudio de las propiedades de varias especies orgánicas, incluyendo en la segunda parte compuestos sencillos y en la tercera combinaciones más complejas o de preparación más difícil. En cada práctica comienza con una breve introducción teórica muy elemental, describiendo a continuación los dos métodos y en algunos casos consideraciones sobre procedimientos generales no muy completas.

El plan didáctico de la obra presenta en muchos casos pormenores pueriles; sigue el método, tan frecuente en obras americanas, de terminar cada práctica con una serie de preguntas que van ordenadas en hojas separables. Asimismo incluye informes y esquemas rellenables para que el alumno de cuentas de sus resultados y observaciones, método que quizá resulte un poco rígido para el estudiante español, acostumbrado a ordenar sus notas con un criterio algo más independiente.

La información bibliográfica, que no pretende ser completa, nos parece insuficiente. En la parte preparativa se olvidan manuales tan excelentes como los de Henle y Orthner y no se citan las obritas más asequibles al estudiante para la práctica del análisis orgánico, muchas de ellas vertidas al castellano, recomendándole en cambio otras de amplitud excesiva para el principiante.

La obra puede ser útil en los laboratorios de Química orgánica, sin que esté llamada a desplazar a las ya clásicas de Gattermann, Henle, etc. La descripción de cada método es clara y minuciosa y las ilustraciones ayudan perfectamente al montaje y manejo de los aparatos. El número de preparaciones es muy numeroso y permite una visión de conjunto bastante amplia.

La traducción del profesor Granados muy correcta y cuidada, y la edición del Sr. Marín impecable como todas las suyas.

R. P. A.-O.

14. POTENCIALES DE CUERPOS OXIDANTES. I. ION NITROSO,

por A. Ríus y R. de Castro.

SUMMARY

A study of the potentials which nitrous ion solutions determine on various metals, specially on platinized platinum and of the influence exerted by the medium pH. The potential, as a funcion of the pH, is determined by two straight parallel lines which reveal a clear discontinuity on passing from the acid to the alkaline region. The oxidizing power of the nitriles also presents, as it is well known, this discontinuity. The nitrous ion potential. in the case of small concentrations is independent of the concentration and presence or absence of nitrate ions.

En los últimos años Michaelis (1), sus colaboradores y numerosos físico-químicos de todos los países han investigado los potenciales redox. Son éstos los que se establecen cuando un electrodo inatacable (por ejemplo, el platino) se introduce en un sistema que contiene simultáneamente las formas oxidadas y reducida de un compuesto produciéndose un equilibrio entre estas dos formas y los electrones. Si hay tendencia a la oxidación, el sistema toma electrones al platino y lo deja cargado positivamente. Si, al contrario, el sistema tiene poder reductor, cede electrones al platino que se cargará negativamente. El valor del potencial depende del cociente de la concentración de la forma oxidada a la reducida, obedeciendo a la fórmula de Peters (2):

$$E = E_0 + \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[Ox]}{[Re]}$$

en la cual: n es el número de electrones necesarios para pasar de la forma oxidada a la reducida, $[Ox]$ es la concentración de la forma oxidada y $[Re]$ la concentración de la forma reducida. La fórmula de Peters exige que para $[Ox]=0$ o para $[Re]=0$, E es igual a infinito y por tanto carece de sentido físico en estas condiciones.

El estudio de los potenciales de un electrodo indiferente (si es posible hallar uno) en disoluciones de un oxidante o de un reductor sin la presencia de la forma reducida u oxidada respectivamente, es mucho más incompleto y ofrece particularidades que hacen poco apetecible la investigación (variación con el tiempo, irreproducibilidad, etc.).

Ya en un trabajo anterior el Dr. Ríus demostró (3) la existencia de estos potenciales cuyo mecanismo es esencialmente distinto aquellos en los que la fórmula de Peters se cumple con más o menos rigor. Podrían explicarse por la formación de una capa orientada de dipolos moleculares, según Rideal (4), o por la distribución de las cargas eléctricas, según los recientes trabajos de McAulay (5), May (6), Müller (7) y Evans (8).

Teniendo en cuenta que la pendiente de la línea que une los diferentes valores encontrados por nosotros para el ión nitrito en función del pH_4 es próxima a la de un electrodo de hidrógeno podría suponerse con Gurney (9) que la superficie del electrodo metálico se recubre de gas hidrógeno adsorbido, pero no de un modo total, de modo que no impide la salida de electrones desde el metal para neutralizar los iones OH^+_3 de la solución. La velocidad de descarga de estos iones OH^+_3 por los electrones sería independiente de la presión parcial del hidrógeno gaseoso.

La forma de trabajo más corriente para la determinación de la f.e.m. de semielementos con ión nitrito, es la de hacer burbujear NO por una solución de HNO_3 y luego determinar las concentraciones de NO^-_2 y NO^-_3 en el equilibrio.

Ihle (10) parece haber sido el primero en medir la f.e.m. de pilas del tipo: Pt/HNO_3, n H_2O/electrodo standard, encontrando que el potencial variaba según la concentración del ácido nítrico, obteniendo 1,28 voltios para HNO_3 15 Molar, 1,19 para 9 M y 0,94 para 1 Molar; todos estos valores para el semielemento.

Ellingham (11) encuentra, con soluciones de ácido nítrico, 3 N 0,84 voltios, y con 8 Normal, 0,92 voltios. En su trabajo con Monk (12), trabajando a 25° con la pila:

$$Pt/HNO_2,\ HNO_3/KNO_3 \text{ sat./KCl N},\ Hg_2Cl_2,\ Hg$$

encuentra con ácido nítrico 1,3 Molar 0,932 voltios (escala hidrógeno). En soluciones diluídas de ácido nítrico (aproximadamente Molar) era muy difícil determinar el valor exacto de la f.e.m., pero en las más concentradas se reproducía hasta un milivoltio. Trabaja con electrodo que ha sido conservado en agua y que calienta al rojo blanco en una llama antes de cada medida. Supone que la reacción del electrolito es:

$$HNO_2 + H_2O \rightarrow NO^-_3 + 3H^+ + 2e$$

Para esta misma reacción Pick (13) da 0,935 voltios, Moore (14)

1,052 y Bode (15) 0,937 voltios, todos a 25°. Klemenc (16) a 30° da 0,918.

Moore (14), cuando hace pasar el NO a velocidad constante por HNO_3 0,1 N, encuentra que el potencial frente al electrodo de calomelanos aumenta gradualmente debido a la formación de HNO_2. Determina también la f.e.m. de la pila:

$$Pt/HNO_3\ 0{,}1\ N,\ NO_2Na\ 0{,}48\ N/HNO_3\ 0{,}1\ N/KCl\ N,\ Hg_2Cl_2\ Hg$$
saturado con NO

y encuentra para el semielemento a 25° el potencial constante 0,8056.

Klemenc y Hayek (17), pasando corriente de NO por soluciones de HNO_3, determinan la f.e.m. para dos temperaturas y diferentes concentraciones. A 30° el potencial era muy fijo, pero a 12,5° varía debido a una reacción secundaria, probablemente la producción de N_2O_3.

Bode (15) trabaja del mismo modo, pero la solución no está en contacto con el electrodo de platino nada más que el tiempo necesario para realizar cada medida. Parte de una determinada concentración de HNO_3 y luego de alcanzado el equilibrio, determina nuevamente ésta así como la de HNO_2.

Y, por último, Pick da también los siguientes potenciales (13) y (18):

$$NO^-_2 + 2OH^- \rightarrow NO^-_3 + H_2O + 2e \qquad E_h = 0{,}01 \text{ voltios}$$
$$NO^-_2 + \rightarrow NO_2 + e \qquad 1{,}10 \ »$$
$$2NO^-_2 + H^+ \rightarrow N_2O_4 + e \qquad 0{,}965 \ »$$

empleando las medidas de Lewis (19) sobre la descomposición del ácido nitroso.

Cuando en la bibliografía se encuentran datos sobre potenciales de un oxidante sin su forma reducida, generalmente no se dan indicaciones sobre la actividad del ión hidrógeno del medio en que se han hecho las medidas. A lo sumo se consigna que se ha operado en presencia de un álcali o de un ácido fuertes. Esta laguna bibliográfica es lamentable porque excepcionalmente se encuentran potenciales no afectados por el OH^+_3 y porque, si algún día hemos de tener una idea exacta del mecanismo por el cual se establecen los potenciales, no puede descuidarse el de los oxidantes y reductores puros. Otro interés de esta cuestión deriva de la importancia que en el poder oxidante de muchos cuerpos, medido por la capacidad de oxidar a otros, está relacionado y a veces determinado por la alcalinidad o la acidez del medio. Recordemos que los nitritos sólo

actúan de oxidantes en medio ácido y que los ferricianuros son agentes oxidantes fuertes en medio alcalino y débiles en medio ácido. El estudio sistemático de estos potenciales puede demostrar una relación entre el potencial y el poder oxidante que tendría mucho interés, y por ello hemos decidido estudiarlos.

ARTIFICIOS Y CONDICIONES EXPERIMENTALES

Todas las medidas de f.e.m. se han realizado empleando el método de compensación de Poggendorff utilizando alambre calibrado y un microamperímetro Weston.

Como semielemento potrón se ha utilizado el normal de calomelanos cuya f.e.m. ha sido comprobada frente a la solución patrón de Michaelis mediante electrodo de hidrógeno; no obstante, los datos experimentales se dan referidos al electrodo normal de hidrógeno.

El electrodo normal de calomelanos lo tenemos constantemente en un termostato a 25°, así como la vasija que empleamos como otro semielemento de la pila y en la cual disolvemos, en diferentes puffers, las distintas substancias a estudiar.

Estas soluciones amortiguadoras se han hecho mezclando soluciones de ácido fosfórico y de hidróxido sódico, ambas normales, empleando productos para análisis Merck.

El pH de dichas soluciones amortiguadoras se ha medido con una vasija del tipo de Michaelis, por la cual se hacía pasar una corriente de hidrógeno producido por la electrólisis de agua con ácido sulfúrico, empleando un cátodo de platino y ánodo de plomo. El hidrógeno, antes de pasar a la vasija de Michaelis, se le hacía burbujear en un pequeño frasco lavador que contenía un puffer igual a aquel cuyo pH se iba a determinar.

Para las medidas de potencial de las soluciones se ha empleado un erlenmeyer de boca ancha provisto de tubos para la entrada y salida de nitrógeno, así como de un tubo sifón lleno de cloruro potásico saturado y que en su parte inferior, introducida en la solución a estudiar, termina en una capa filtrante de porcelana.

En la primera parte del trabajo se utilizó como electrodo un alambre de platino de un milímetro de diámetro del que se introducía 4,5 centímetros en la solución.

En la mayor parte del trabajo los electrodos empleados eran placas de platino, unas veces platinadas y otras pulidas, de dos centímetros de largas por 1,5 de anchas, soldadas a un alambre también de platino que, a su vez, le estaba a un tubo de vidrio, haciéndose el contacto con mercurio.

Los electrodos de cobre y plata empleados en algunas medidas tienen el mismo tamaño que la placa de platino.

El método de trabajo ha sido el siguiente: De un frasco mantenido en el termostato a 25° se sacan 100 c. c. del amortiguador y se vierten en el matraz de boca ancha, introduciendo una capsulita, que se deja flotar, conteniendo la cantidad pesada de la substancia de que se trata. Los electrodos de platino se mantienen dentro de agua bidestilada entre cada medida y, cuando se va a

efectuar una de ellas, se lava el electrodo con solución puffer igual a la introducida en el erlenmeyer. Se tapa éste y se hace pasar una corriente de nitrógeno, previamente lavado con solución de pirogalato potásico, cerrando luego las llaves de entrada y salida de nitrógeno y, colocando el erlenmeyer en el termostato, se forma la pila. Se disuelve por agitación el contenido de la capsulita y se realizan las medidas correspondientes de la f.e.m. por el método de compensación de Poggendorff.

El objeto del nitrógeno queda limitado a eliminar el oxígeno de la atmósfera y no a expulsar el que pueda quedar en la solución. Como unas experiencias previas nos demostraron que la eliminación total del oxígeno por borboteo muy prolongado de nitrógeno no influía en los resultados y como, por otra parte, los potenciales medidos en muchos casos son más elevados que los teóricos para el oxígeno y siempre más altos que los que pueden obtenerse realmente para este elemento, nos ahorramos tiempo que hubiese sido necesario para asegurar la exclusión del oxígeno.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se ha determinado el potencial de las soluciones de ión nitrito empleando como electrodos placas de cobre, plata y platino. Como nuestro trabajo se refiere a electrodos de un metal prácticamente inatacable, no hemos estudiado con detenimiento los dos anteriores y únicamente se ha estudiado en ellos la influencia del pH y del tiempo. Con el de cobre se ha determinado además la variación que experimenta el potencial con la concentración de nitrito y el efecto producido al añadir ión nitrato a diferentes concentraciones.

En el caso del platino se probó si las lecturas de potencial se podían efectuar con un alambre pulido de un milímetro de diámetro, pero no daba valores reproducibles, ni siquiera cuando se mantenía agitando uniformemente. Al probar una placa de platino pulida de $2 \times 1{,}5$ cms. tampoco se obtenían potenciales reproducibles. Al platinar, tanto el alambre como la placa, ya se conseguían valores fijos y se escogió la placa por ser más fácil de realizar las lecturas con ella.

DATOS EXPERIMENTALES DEL ION NITRITO

A) Electrodo de cobre

1) *Influencia de la concentración del nitrito*

Se ha determinado la f.e.m. de la pila:

$$+Hg/Hg_2Cl_2,\ KCl\ N/KCl\ sat./NO_2Na \times Molar\ en\ puffer/Cu^-$$

y los valores obtenidos se han referido al electrodo de hidrógeno, expresándolos en milivoltios.

$$pH = 7{,}03$$

Solución 0,001 Molar en NO_2Na

Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.
58 m.	169	3 h. 15 m.	162
1 h. 33 »	183	25 »	163
43 »	178	38 »	163
51 »	173	49 »	163
2 » 18 »	172	59 »	164
44 »	161	4 » 20 »	164
56 »	161	46 »	155
3 » 25 »	156		
4 » 11 »	154		
22 »	154		

Solución 0,01 Molar en NO_2Na

Tiempo	F.E.M.
1 h. 10 m.	168
3 » 23 »	164
30 »	153
41 »	153
4 » 2 »	151

2) *Influencia del pH*

Solución 0,01 Molar en NO_2Na

pH=7,03

Tiempo	F.E.M.
1 h. 10 m.	168
3 » 23 »	154
30 »	153
41 »	153
4 » 2 »	151

pH=10,95

Tiempo	F.E.M.
2 h. 57 m.	139
3 » 7 »	139
16 »	139
30 »	141
48 »	141

pH=11,33

Tiempo	F.E.M.
40 m.	123
2 h. 4 »	143
17 »	143
43 »	144
3 » 26 »	144
32 »	144
45 »	144
4 » 3 »	144

3) *Influencia de la concentración de nitrato*

Se ha medido la f.e.m. de la siguiente pila:

$+Hg/Hg_2Cl_2$, KCl N/KCl sat./NO_2Na 0,01 M + NO_3Na M + puffer/Cu^-

Como siempre, los potenciales se refieren al electrodo de hidrógeno.

pH = 10,95

Solución 0,01 M en NO_2Na y 0,01 M en NO_3Na		Solución 0,01 M en NO_2Na y 0,001 M en NO_3Na	
Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.
2 h. 14 m.	163	3 h. 9 m.	139
27 »	164	22 »	140
59 »	162	34 »	142
3 » 28 »	163	44 »	142
37 »	163	54 »	142
54 »	163	4 » 8 »	143

Solución 0,01 M en NO_2Na y 0,005 M en NO_3Na

Tiempo	F.E.M.
3 h. 35 m.	144
47 »	145
4 » 2 »	145
17 »	145
25 »	145

B) Electrodo de plata

Se ha determinado la f.e.m., variando el pH, de la pila:

$+Hg/Hg_2Cl_2$, KCl N/KCl sat./NO_2Na 0,01 M + puffer/Ag^-

pH = 7,03

Tiempo	F.E.M.
1 h. 8 m.	247
3 » 20 »	261
28 »	262
43 »	265
4 »	266

pH = 10,95

Tiempo	F.E.M.
2 h. 26 m.	249
40 »	250
3 » 10 »	262
20 »	268

pH = 11,33

Tiempo	F.E.M.
3 h. 3 m.	186
27 »	186
37 »	186
56 »	186
4 » 8 »	186

Tiempo	F.E.M.
2 h. 5 m.	193
16 »	192
44 »	190
3 » 25 »	188
33 »	188
44 »	188
4 » 4 »	188

C) Electrodo de platino

1) *Efecto de la agitación sobre la f.e.m. de la pila:*

$+Pt/NO_2Na$ 0,01 M + puffer/KCl. sat./KCl N, Hg_2Cl_2/Hg^-

pH = 6,93

Tiempo	F.E.M.	
2 h. 56 m.	397	agitando la solución
3 » 7 »	393	» » »
25 »	412	en reposo
35 »	412	» »
39 »	392	agitando la solución
55 »	394	» » »
57 »	394	» » »
4 » 13 »	394	» » »
16 »	394	» » »
18 »	401	en reposo
20 »	404	» »
25 »	407	» »
6 » 47 »	405	» »
54 »	407	» »
7 » 17 »	385	agitando la solución
21 »	385	» » »

2) *Influencia del tiempo que tenga el platinado*

Platinado antiguo		Recién platinado	
Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.
2 h. 57 m.	400	3 h. 43 m.	498
3 » 31 »	402	4 » 16 »	487
47 »	404	30 »	489
4 » 18 »	407	5 » 25 »	485
26 »	407	34 »	485

3) y 4) *Influencia del tiempo y del exponente de hidrógeno*

Se ha medido la f.e.m. de la pila:

$$+Pt/NO_2Na\ 0{,}01\ M+puffer/KCl\ sat./KCl\ N,\ Hg_2Cl_2/Hg-$$

y los valores obtenidos se han referido al electrodo de hidrógeno.

pH=0,95

Tiempo	F.E.M.			Tiempo	F.E.M.		
	1.º	2.º	3.º		4.º	5.º	6.º
1 m.	854	859	—	2 m.	856	—	—
3 »	845	854	850	3 »	855	855	855
10 »	833	835	843	7 »	846	846	846
13 »	826	830	824	12 »	832	830	836
20 »	822	823	821	16 »	829	826	830
26 »	820	821	819	24 »	824	821	826
33 »	819	819	816	34 »	824	823	829
42 »	819	819	820	42 »	821	822	827
54 »	818	819	819	1 h. 16 »	822	821	827
1 h. 10 »	822	822	820	38 »	823	820	827
42 »	821	821	821	50 »	820	819	827
2 » 9 »	821	825	821	3 » 13 »	818	818	824
19 »	819	821	821	28 »	813	815	827
3 » 39 »	818	819	815	38 »	812	816	827
58 »	817	814	815				
4 » 6 »	819	815	—				

pH=1,6

Tiempo	F.E.M.			Tiempo	F.E.M.		
	1.º	2.º	3.º		4.º	5.º	6.º
2 m.	853	867	847	3 m.	849	850	848
7 »	824	855	845	14 »	844	845	846
10 »	838	846	834	20 »	832	829	831
21 »	819	829	820	30 »	813	814	815
39 »	819	819	813	57 »	815	815	815
1 h. 3 »	815	817	812	1 h. 19 »	813	812	814
17 »	813	815	810	42 »	814	818	818
48 »	818	821	816	58 »	814	812	825
2 » 6 »	822	821	809	4 » 35 »	815	816	813
4 » 41 »	816	819	814	5 » 28 »	822	816	813
5 » 37 »	823	825	821				

pH=1,6

Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.
20 »	796	34'm.	799
1 h. 13 »	796	1 h. 1 »	799
30 »	796	15 »	800
45 »	799	55 »	800
2 » 20 »	793	2 » 13 »	802
50 »	793		

pH=1,7

1 h. 55 m.	792	1 h. 47 m.	790
3 » 32 »	792	3 » 21 »	788
45 »	792	37 »	789
4 » 20 »	793	4 » 9 »	790
38 »	794	27 »	789

pH=2,2

1 h. 11'm.	775	1 h. 5 m.	775 775
23 »	773	15 »	773 772
2 » 23 »	774	2 » 18 »	773 774
3 » 5 »	778	3 »	770 771
21 »	774	15 »	773 770

pH=2,7

1 h. 9 m.	750	1 h.	748 750
3 » 1 »	748	2 » 48 m.	748 746
14 »	750	3 » 5 »	748 746
32 »	749	18 »	747 746

pH=2,9

12 m.	803	10 m.	810
17 »	785	16 »	793
27 »	768	21 »	783
47 »	743	1 h. 3 »	739
1 h. 17 »	735	18 »	733
40 »	734	44 »	729
2 » 20 »	742	2 » 25 »	724
51 »	734	42 »	722
3 » 13 »	734	3 » 13 »	720
35 »	734	36 »	718
58 »	728	54 »	718

pH = 2,9

Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.
10 m.	794	13 m.	781
16 »	789	20 »	773
21 »	779	26 »	758
27 »	767	32 »	750
33 »	762	53 »	738
41 »	755	1 h. 9 »	732
52 »	752	14 »	731
1 h. 15 »	745	28 »	728
40 »	739	42 »	727
50 »	738	58 »	724
2 » 4 »	736	2 » 13 »	723
10 »	735	28 »	721
24 »	731	44 »	720
3 »	727	50 »	719
6 »	725	3 » 2 »	719
15 »	726	30 »	718
26 »	726	42 »	717
5 » 1 »	720	4 » 7 »	717
6 »	721	14 »	716
14 »	721	52 »	714
23 »	721	5 » 8 »	714

pH = 3,1

	1.°		2.°	3.°
1 h. 27 m.	723	1 h. 17 m.	725	725
2 » 6 »	721	1 » 53 »	719	716
34 »	720	2 » 24 »	719	720
3 » 20 »	717	3 » 7 »	721	717

pH = 4

17 m.	740		
31 »	730		
49 »	725	30 m.	732
1 h. 5 »	722	40 »	728
2 » 27 »	717	54 »	725
33 »	717	2 h. 12 »	718
3 » 20 »	714	40 »	717
36 »	714	3 » 19 »	715
49 »	714	33 »	715
4 » 4 »	714	41 »	715
15 »	713	56 »	715
22 »	713	4 » 7 »	714
37 »	712	21 »	715
40 »	712	33 »	714

pH=4

Tiempo	F.E.M. 3.º
26 m.	729
33 »	725
1 h. 23 »	718
38 »	717
56 »	717
2 » 25 »	715
3 » 31 »	713
39 »	712
50 »	702
4 » 4 »	711
12 »	711
27 »	711
35 »	710

pH=4,8

Tiempo	F.E.M. 1.º	2.º
1 h. 25 m.	618	611
54 »	617	609
2 » 9 »	616	605
41 »	614	605

	3.º
1 h. 31 m.	615
56 »	614
2 » 14 »	612
43 »	606

pH=5,9

	1.º		2.º	3.º
1 h.	592	1 h.	286	579
35 m.	590	30 m.	581	575
2 » 2 »	587	2 »	578	575
51 »	584	49 »	578	572
3 » 9 »	584	3 » 3 »	578	574

pH=6,3

	1.º	2.º	3.º		4.º	5.º	6.º
3 m.	557	588	557	1 m.	548	—	—
13 »	551	588	556	2 »	—	552	—
19 »	556	589	555	3 »	—	—	537
31 »	551	579	551	8 »	546	554	534
40 »	549	579	552	14 »	544	552	533
52 »	548	583	552	22 »	542	548	529
1 h. 15 »	548	583	555	36 »	536	544	524
47 »	547	577	553	1 h. 5 »	535	539	521
2 » 15 »	548	579	558	38 »	528	532	512
39 »	549	581	554	2 » 11 »	524	530	510
3 » 4 »	551	582	558	28 »	523	530	510
				3 »	520	527	505

pH=6,7

Tiempo	F.E.M. 1.º	Tiempo	F.E.M. 2.º	F.E.M. 3.º
51 m.	546	37 m.	547	551
1 h. 29 »	545	1 r. 20 »	554	555
2 » 3 »	544	55 »	556	554
43 »	545	2 » 34 »	558	556

pH=6,9

Tiempo	F.E.M. 1.º	2.º	3.º
1 m.	531	537	533
2 »	528	—	—
3 »	—	536	—
4 »	—	—	532
5 »	525	—	—
6 »	—	534	530
10 »	—	—	527
11 »	522	—	—
12 »	—	531	—
24 »	506	514	512
28 »	506	518	—
42 »	506	520	510
52 »	504	518	509
1 h. 47 »	496	506	500
3 » 37 »	485	499	490
45 »	485	499	489
55 »	485	498	489

pH=7,0

Tiempo	F.E.M. 1.º	Tiempo	F.E.M. 2.º	F.E.M. 3.º
1 h. 54 m.	535	1 h. 43 m.	540	533
2 » 18 »	537	2 » 5 »	540	537
38 »	536	28 »	541	537
3 » 5 »	535	52 »	542	536

pH=7,2

	1.º		2.º
51 m.	523	43 m.	523
1 h. 24 »	526	1 h. 15 »	521
56 »	526	46 »	522
2 » 29 »	525	2 » 21 »	525

pH=7,45

Tiempo	F.E.M.		Tiempo	F.E.M.		
	1.°	2.°		3.°	4.°	5.°
1 m.	518	531	3 m.	—	580	—
2 »	516	524	4 »	—	575	—
4 »	508	523	5 »	—	550	571
6 »	508	519	7 »	545	561	564
11 »	506	518	11 »	532	567	557
16 »	504	515	18 »	520	534	537
25 »	505	511	25 »	511	527	528
36 »	505	510	41 »	500	516	515
53 »	505	508	48 »	497	512	511
1 h. 15 »	503	507	1 h. 9 »	492	506	502
38 »	498	499	26 »	489	502	499
58 »	494	495	2 »	480	493	487
2 » 12 »	503	495	10 »	477	487	483
5 » 17 »	489	480	5 » 28 »	464	476	471
26 »	489	486	42 »	464	474	468
39 »	488	488	50 »	465	475	469
48 »	489	489	6 » 3 »	466	475	470

pH=7,8

	1.°		2.°	3.°
1 h. 22 m.	495	1 h. 16 m.	484	484
2 » 6 »	486	2 » 3 »	481	482
26 »	489	20 »	480	481
46 »	489	42 »	478	478

pH=8,1

	1.°	2.°		3.°	4.°	5.°
1 m.	446	—	13 m.	446	457	450
6 »	454	466	29 »	442	457	450
8 »	454	466	2 h. 1 »	442	444	449
28 »	451	462	15 »	442	444	449
49 »	452	460	5 » 15 »	442	448	439
2 h. 18 »	440	450	39 »	443	450	441
28 »	438	450				
5 » 26 »	428	437				
52 »	431	451				

pH=8,45

Tiempo	F.E.M. 1.º	Tiempo	F.E.M. 2.º	3.º
1 h. 38 m.	435	1 h. 33 m.	428	432
2 » 20 »	438	2 » 17 »	430	430
3 » 5 »	435	3 »	425	430
4 » 30 »	434	4 » 27 »	424	428

pH=9,9

	1.º		2.º	3.º
54 m.	375	48 m.	372	373
1 h. 19 »	370	1 h. 16 »	370	371
48 »	369	43 »	369	370
2 » 27 »	369	2 » 24 »	367	367

pH=10,2

	1.º		2.º	3.º
1 h. 50 m.	357	1 h. 38 m.	357	355
2 » 23 »	357	2 » 9 »	355	353
41 »	357	29 »	355	352
3 » 6 »	356	52 »	354	351

pH=10,8

	1.º	2.º		3.º	4.º	5.º
1 m.	305	—	1 m.	317	—	—
2 »	—	321	2 »	—	319	—
10 »	307	319	3 »	—	—	325
19 »	307	320	8 »	316	319	324
39 »	304	314	33 »	311	315	319
49 »	304	314	45 »	311	315	317
1 h. 3 »	304	314	57 »	310	314	317
18 »	304	314	1 h. 10 »	309	314	317
45 »	300	309	42 »	303	308	311
2 » 2 »	297	305	55 »	300	305	308
31 »	298	306	2 » 29 »	303	306	309
49 »	300	308	42 »	304	307	309
6 »	303	308	6 »	298	303	304

pH=10,8

Tiempo	F.E.M.	
	1.º	2.º
1 h. 4 m.	332	332
41 »	331	331
2 » 4 »	300	300
23 »	300	300

pH=11,2

Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.	
	1.º		2.º	3.º
1 h. 40 m.	313	1 h. 25 m.	305	300
2 » 18 »	313	2 » 4 »	305	303
46 »	312	30 »	303	302
3 »	312	45 »	303	303

5) *Efectos de la variación de la concentración del ión nitrito sobre la f.e.m. de pilas del tipo:*

$$+Pt/Na_2 \text{ Molar} + \text{Puffer}/KCl \text{ sat.}/KCl \text{ N}, Hg_2Cl_2/Hg^-$$

Hasta ahora las medidas realizadas han sido con solución 0,01 Molar en nitrito; en las siguientes se ha variado la concentración de éste según se indica en cada caso.

Las medidas han sido realizadas en tres pH diferentes y, como siempre, se dan en milivoltios referidos al electrodo normal de hidrógeno.

pH=5,4

NO_2Na 0,1 Molar		NO_2Na 0,05 Molar	
Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.
33 m.	612	26 m.	610
45 »	611	39 »	609
1 h. 12 »	611	1 h. 16 »	606
53 »	611	56 »	608
2 » 53 »	610	31 »	607
3 » 3 »	610	3 » 4 »	606
10 »	609	15 »	605
40 »	610	26 »	605
48 »	603	48 »	606
4 » 2 »	610	4 » 9 »	606
10 »	610	26 »	606
48 »	610	32 »	607

NO_2Na 0,001 Molar

Tiempo	F.E.M.
30 m.	614
40 »	613
57 »	615
1 h. 39 »	610
2 » 8 »	615
27 »	615
3 »	618
12 »	618
34 »	618
4 »	619
20 »	619
35 »	619

NO_2Na 0,005 Molar

Tiempo	F.E.M.
30 m.	614
37 »	612
1 h. 17 »	609
57 »	608
2 » 4 »	608
15 »	608
28 »	607
52 »	607
3 » 5 »	607
23 »	604
29 »	603
59 »	601
4 » 16 »	601

pH=7,0

NO_2Na 0,1 Molar

Tiempo	F.E.M.
30 m.	516
38 »	516
1 h. 10 »	514
22 »	513
53 »	512
2 » 35 »	512
3 » 4 »	511
39 »	511
53 »	511
4 » 15 »	511
29 »	511

NO_2Na 0,05 Molar

Tiempo	F.E.M.
3 h. 36 m.	519
44 »	519
55 »	519
4 » 20 »	519
27 »	519

NO_2Na 0,005 Molar

Tiempo	F.E.M.
3 h. 8 m.	520
20 »	519
36 »	518
58 »	519
4 » 8 »	519
22 »	518

NO_2Na 0,001 Molar

Tiempo	F.E.M.
3 h. 21 m.	514
37 »	514
46 »	514
57 »	514
4 » 8 »	515
29 »	515

pH=10,8

(En este pH se han realizado tres medidas para cada concentración.)

NO_2Na 0,05 Molar

Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.	
	1.°		2.°	3.°
30 m.	327	1 h.	322	325
1 h.	322	20 m.	317	319
40 »	319	45 »	314	315
2 »	318	2 h. 20 »	311	313
40 »	318			

NO_2Na 0,001 Molar

Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.	
	1.°		2.°	3.°
1 h.	314	50 m.	313	318
20 m.	313	1 h.	308	313
2 »	315	35 »	306	310

NO_2Na 0,0001 Molar

Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.	
	1.°		2.°	3.°
1 h. 15 m.	311	1 h. 15 m.	315	317
40 »	310	35 »	313	317
2 »	310	2 »	313	315
25 »	308	25 »	311	313
3 »	308			

6) *Efectos producidos al añadir ión nitrato a pilas del tipo*:

$+Pt/NO_2Na$ 0,01 M + puffer/KCl sat./KCl N, Hg_2Cl_2/Hg^-

La concentración del ión nitrito se mantiene siempre 0,01 Molar variándose en cada medida la del ión nitrato según se indica en cada caso.

pH = 7,0

NO_2Na 0,01 M

NO_3Na 0,01 Molar		NO_3Na 0,01 Molar	
Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.
40 m.	509	42 m.	512
55 »	509	2 h. 39 »	511
1 h. 37 »	509	53 »	511
48 »	509	3 » 6 »	511
2 » 35 »	509	53 »	511
3 » 24 »	510	4 » 12 »	511
32 »	509	23 »	511
48 »	510	33 »	512
59 »	510		

NO_3Na 0,005 Molar		NO_3Na 0,00023 Molar	
Tiempo	F E.M.	Tiempo	F.E.M.
30 m.	513	1 h. 3 m.	510
1 h. 24 »	513	3 » 20 »	510
36 »	512	31 »	512
2 » 6 »	511	59 »	512
51 »	511	4 » 7 »	512
3 » 32 »	511	16 »	513
42 »	511	26 »	513
4 »	511		

pH = 7,35

NO_3Na 0,01 Molar		NO_3Na 0,005 Molar	
Tiempo	F.E.M.	Tiempo	F.E.M.
40 m.	497	1 h.	500
1 h. 35 »	494	35 m.	495
3 »	491	2 »	487
35 »	491		

pH=7,35

NO_3Na 0 0001 Molar			NO_2Na 0,0025 Molar	
Tiempo	F.E.M.		Tiempo	F.E.M.
	1.º	2.º		
			1 h.	499
			2 »	484
1 h.	492	497	50 m.	484
35 m.	488	495	45 »	488
2 »	483	489		

7) *Reproducción del potencial al volver a introducir el electrodo en la solución*

En las siguientes medidas se han realizado en atmósfera de nitrógeno con un erlenmeyer de boca ancha provisto de un cierre con mercurio que permite levantar el electrodo, sacándolo de la solución o bajarlo para introducirlo, sin que haya escape de nitrógeno.

Se disuelve, como siempre, el nitrito en la solución puffer y después de unas dos horas (según se indica en cada caso) se introduce el electrodo, se mantiene dentro durante cierto tiempo, realizando mientras tanto varias lecturas. Después se levanta, se mantiene fuera unos diez minutos, volviendo a introducirlo para realizar nuevas medidas.

La solución es 0,01 Molar en NO_2Na.

pH=1,8

Tiempo	t	F.E.M.	Tiempo	t	F.E.M.
2 h. 42 m.	0	—	2 h. 27 m.	0	805
33 »	1	814	29 »	2	794
34 »	2	804	32 »	5	791
37 »	5	795	42 »	15	787
58 »	26	789	59 »	32	787
3 » 8 »	37	790	se levanta el electrodo		
21 »	49	788			
37 »	65	787	3 h. 8 m.	0	—
se levanta el electrodo			9 »	1	794
			10 »	2	789
3 h. 43 m.	0	812	14 »	6	786
44 »	1	800	26 »	18	787
51 »	8	789	32 »	24	788
4 »	17	789	36 »	28	787
8 »	25	786	40 »	32	786

pH = 2,4

Tiempo	Δt	F.E.M.
3 h. 20 m.	0	—
21 »	1	770
27 »	7	755
37 »	17	753
55 »	35	753
4 »	40	753
se levanta el electrodo		
4 h. 43 m.	0	787
46 »	3	757
50 »	7	754
5 » 12 »	29	752
18 »	35	752

Tiempo	Δt	F.E.M.
4 h. 12 m.	0	789
14 »	2	761
26 »	14	756
32 »	20	754
37 »	25	753
42 »	30	752
47 »	35	755
se levanta el electrodo		
4 h. 59 m.	0	—
5 » 2 »	3	756
6 »	7	753
12 »	13	752
17 »	18	753
21 »	22	753

pH = 3,0

Tiempo	Δt	F.E.M.
3 h. 21 m.	0	762
27 »	6	725
31 »	10	724
39 »	18	723
44 »	23	721
49 »	28	721
53 »	32	720
57 »	36	721
se levanta el electrodo		
4 h. 5 m.	0	769
8 »	3	724
13 »	8	724
24 »	19	721
29 »	24	722
47 »	42	718
54 »	49	721

Tiempo	Δt	F.E.M.
4 h. 4 m.	0	—
6 »	2	732
13 »	9	731
34 »	30	722
40 »	36	724
45 »	41	722
se levanta el electrodo		
4 h. 54 m.	0	773
56 »	2	731
58 »	4	726
5 » 5 »	11	723
9 » 9 »	15	723
19 »	25	726

pH = 5,3

Tiempo	Δt	F.E.M.
3 h. 7 m.	0	722
13 »	6	659
19 »	12	637
33 »	26	619
38 »	31	617
45 »	38	612
51 »	44	612

pH = 7

Tiempo	Δt	F.E.M.
3 h. 41 m.	0	—
42 »	1	681
43 »	2	608
52 »	11	559
4 » 5 »	24	545
8 »	27	544
11 »	30	542
18 »	37	538

RESUMEN

A) *Electrodo de cobre*:

1) El potencial disminuye con el pH.

2) No se aprecia variación en el potencial con la concentración de nitrito (fig. 1).

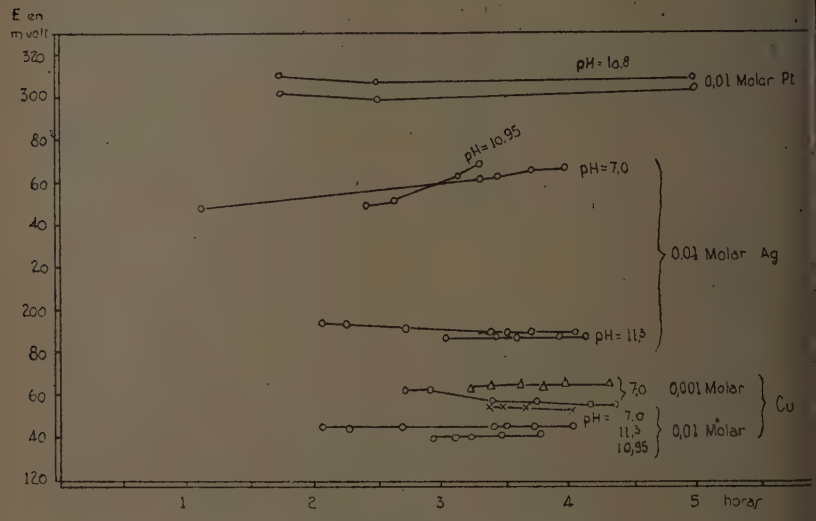


Figura 1.—Potencial del ión nitrito, según el electrodo

B) *Electrodo de plata*:

Este electrodo da un potencial que varía con el pH (fig. 1). Con ión nitrito los potenciales sobre plata y cobre son mucho más bajos que sobre platino. La explicación es fácil si se siguen las ideas de Gatty y Spooner (20). En efecto, el oxidante o el oxígeno de la disolución forma sobre estos metales las capas inhibitorias que funcionan como zonas catódicas en tanto que, en las zonas anódicas, el metal se ioniza sin polarización considerable dando lugar al potencial Me/Me^{+} que es muy inferior al del oxidante. El potencial medio que resulta de los cortocircuitos entre las zonas anódicas y catódicas es forzosamente más pequeño que cuando el electrodo, como en el caso del platino, es prácticamente incapaz de ionizarse.

C) *Electrodo de platino*:

1) La agitación del electrodo tiende siempre a disminuir el potencial; después de cesar la agitación el potencial recobra su primitivo valor.

2) El platinado es la parte más importante para la obtención de potenciales reproducibles. Debe ser reciente y realizado concienzudamente; de lo contrario se obtienen potenciales más bajos. Si una placa cuyo platinado tiene ya mucho tiempo, se vuelve a platinar, obtenemos un potencial casi igual al dado por otra placa nueva recién platinada.

3) Se ha seguido la variación del potencial con relación al tiempo, encontrando que éste tienda a un valor límite, perfectamente determinable, después de haber sufrido una disminución en los primeros minutos.

4) Si representamos toda esta serie de valores límites en ejes de coordenadas, tomando el pH como abscisas y el potencial como ordenadas, nos encontramos con que al unir los diferentes puntos se obtienen dos rectas de pendiente —0,050 con un salto de 36 mvolts. hacia pH.=7 (fig: 2).

5) Se ha variado la concentración de nitrito entre 0,1 Molar a 0,0001 Molar no encontrándose influencia sobre el potencial, tanto en las soluciones ácidas como en las alcalinas (fig. 3). Resultado análogo ha sido encontrado por Bézier (21) con el electrodo de Fe^{+++} en presencia de pequeña concentración de Fe^{++} (desde 0,1 M a 0,0001 M) el cual no depende de la concentración de tales iones Fe^{++} a diferentes pH.

6) En la región neutra o ligeramente alcalina no se nota que influya la concentración de nitrato, por lo menos entre 0,1 Molar a 0,0001 Molar para una solución 0,01 Molar en nitrito (fig. 4).

7) Podemos considerar dos potenciales: Aquel que da la solución inmediatamente al introducir el electrodo y aquel hacia el cual tiende después de unos cuarenta minutos. Podemos llamar potencial instantáneo al primero y potencial límite al segundo. Pues bien, el potencial instantáneo varía de una manera a otra, aunque no mucho; en cambio, el potencial límite es siempre prácticamente el mismo. La diferencia entre el potencial instantáneo y el potencial límite varía, en la región ácida, según el pH, y si tomamos dicha diferencia como ordenadas y el pH como abscisas se obtiene una recta con una pendiente de 0,025.

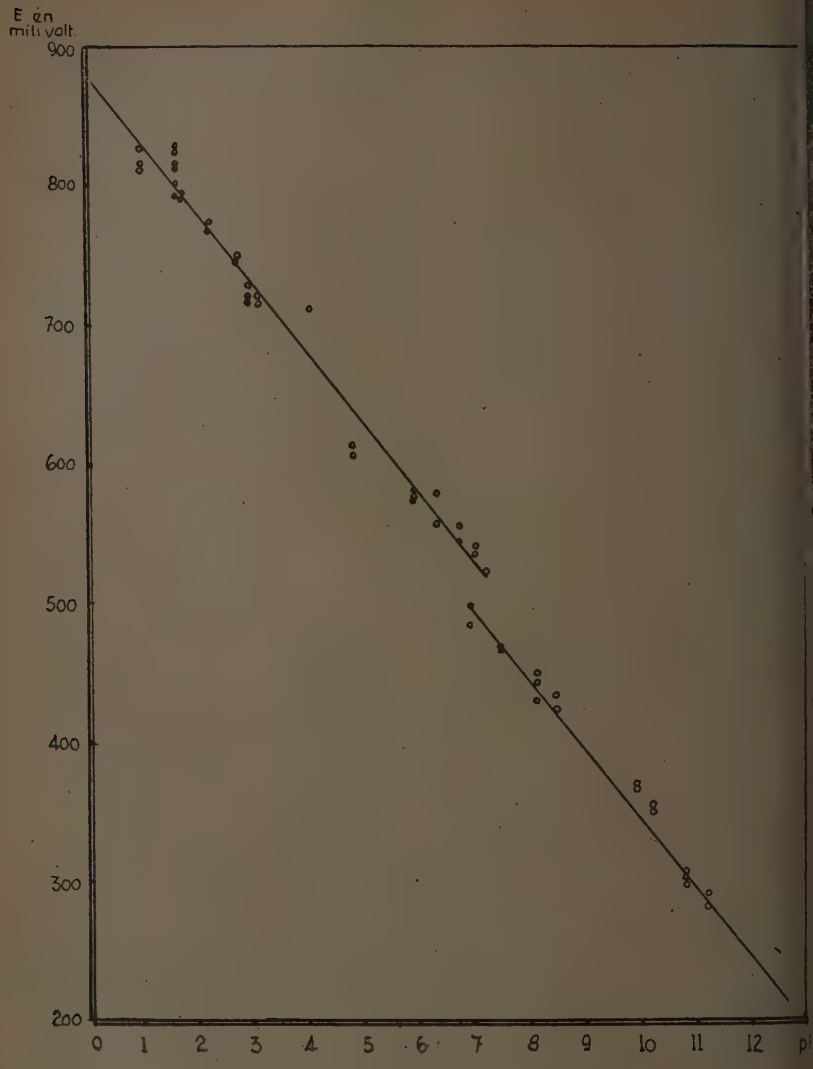


Figura 2.—Potencial del ión nitrito, según el pH

8) Si tomamos como ordenadas el potencial instantáneo y el pH como abscisas se obtienen dos rectas, como en el caso de los valores límites, una de pendiente —0,034 y la otra, en la región alcalina, de —0,052 (fig. 5).

Figura 3.—Potencial según la concentración de NO_2Na

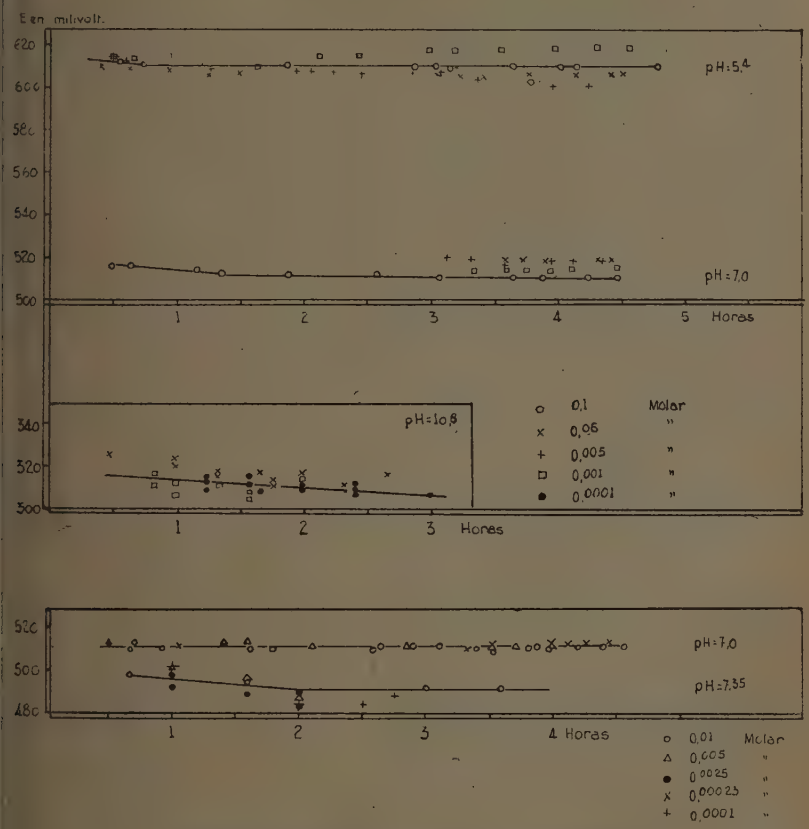


Figura 4.—Potencial según la concentración de NO_3Na

En el estudio que hemos hecho sobre el potencial que presenta el nitrito sódico en soluciones de diferentes pH, hemos llegado a establecer que dicho potencial sólo depende de la concentración de los iones OH^+_3 de la solución, siendo independiente de la concentración del nitrito, por lo menos en el intervalo de concentraciones estudiado. Ocurre lo mismo que con los electrodos que se cubren

de una capa pasiva de óxido, los cuales son muy poco sensibles a la variación de la concentración de los iones oxidantes.

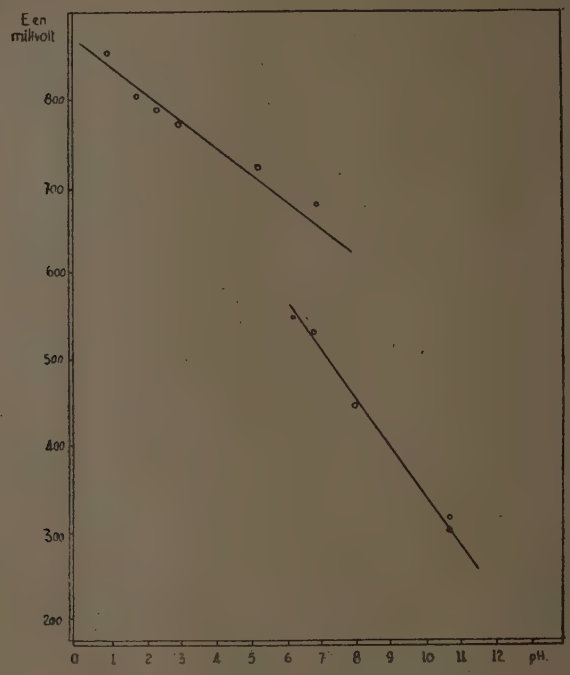


Figura 5.—Potenciales instantáneos del NO_2Na

Nos es muy grato hacer constar nuestro agradecimiento al Profesor Dr. J. Rodríguez Velasco al darnos toda clase de facilidades para la realización de este trabajo en su laboratorio de Química Física de la Universidad de Sevilla.

Sevilla, noviembre de 1947.

Laboratorio de Físico-química de la Facultad de Ciencias

CITAS BIBLIOGRAFICAS

(1) *Michaelis.*—Oxidations-Reduktions Potentiales, Berlín.
(2) *Peters.*—Z. Physik. Chem., *26,* 193 (1898).
(3) *A. Rius.*—An. Soc. Esp. Fís. y Quím., *27,* 605 (1929).
(4) *Rideal.*—Surface Chemistry (1930).
(5) *McAulay y colb.*—J. Am. Chem. Soc., *47,* 85 (1929).
(6) *May.*—J. Inst. Metals., *40,* 141 (1928).
(7) *Müller.*—Monatsh, *52,* 464 (1929).
(8) *Evans y colb.*—J. Chem. Soc., 136 (1930).
(9) *Gurney.*—Proc. Roy. Soc., *134,* 137 (1931).
(10) *R. Ihle.*—Z. Phys. Chem., *19,* 577 (1896).
(11) *Elligham.*—J. Chem. Soc., 1565 (1932).
(12) *Monk y Elligham.*—J. Chem. Soc., 125 (1935).
(13) *H. Pick.*—Z. Elektrochem., *26,* 182 (1920).
(14) *Moore.*—J. Am. Chem. Soc., *35,* 333 (1913).
(15) *Bode.*—Zeit. an. all. Chem., *195,* 201 (1931).
(16) *Klemenc.*—Z. Elektrochem., *27,* 110 (1921).
(17) *Klemenc y Hayek.*—Zeit. an. all. Chem., *186,* 181 (1930).
(18) *Pick.*—Z. Elektrochem., *28,* 56 (1922); Ibid., *27,* 369 (1921).
(19) *Lewis y Edgar.*—J. Am. Chem. Soc., *33,* 292 (1911).
(20) *Gatty y Spooner.*—The electrode potencial behaviour of corroding metals in aqueous solutions. Oxford (1938).
(21) *D. Bézier.*—Compt. Rend., *216,* 798 (1943).

15. APLICACION DEL ELECTRODO EN VENA DE MERCURIO AL ANALISIS POLAROGRAFICO. 2.ª Parte, *por* A. Ríus y M. J. Molera

SUMMARY

A study on the reduction of chromium in chromate form, which shows that an anion reduction is possible in the mercury vein electrode. If the vein functions as an anode, some anions such as S_2O_3, can be oxidized and this oxidation takes place according to the laws and characteristics studied in the dripping electrode. It is possible to study the reduction of neutral molecules such as oxygen and hydrogen peroxide with the mercury vein electrode and this reduction can be applied to polarographic analysis.

ESTUDIO DEL CROMO

Lingane y Kolthoff (1) han estudiado con detalle la reducción del ión cromato en el electrodo de gotas de mercurio. Emplean como solución de fondo NaOH y obtienen una onda cuyo potencial de semionda es —0,85 voltios. La magnitud de la corriente de difusión da en la ecuación de Ilkovic un valor 3 para la valencia. La reducción tendría lugar, pues, según una de las ecuaciones siguientes:

$$CrO_4^{=} + 4\,H_2O + 3\,e \rightarrow Cr(OH)_3 + 5\,OH^-$$

$$CrO_4^{=} + 2\,H_2O + 3\,e \rightarrow CrO_2^- + 4\,OH^-$$

En medio fuertemente alcalino predomina la última de las dos ecuaciones citadas.

Con el electrodo de vena de mercurio hemos hecho nosotros un estudio de la reducción del ión $CrO_4^{=}$ en medio alcalino (solución de fondo KOH molar) y se cumple perfectamente la proporcionalidad entre alturas y concentraciones. El potencial de semionda oscila entre 1.018 y 1.030 mV.

Hemos observado la anomalía de que al hacer las polarografías por primera vez aparecen las curvas sensiblemente más altas que si estas polarografías se repiten, y la posición adoptada esta segunda vez se mantiene definitivamente si se vuelve a repetir.

Se ha polarografiado también cuatro veces sucesivas una solución preparada cuarenta y ocho horas antes, teniéndola en contacto con el mercurio durante las seis horas que han durado los experimentos. En estas condiciones ocurre lo contrario, pues cuanto más tiempo transcurre aparece más alta la curva.

Lingane y Kolthoff en el mismo trabajo citado reducen el ión $CrO^{=}_4$, con KCl como solución de fondo, encontrando cuatro ondas

a —0,3 v, —1,0 v, —1,5 v y —1,7 v que corresponden a la reducción escalonada del anión citado. Con el electrodo de vena de mercurio ha sido imposible emplear KCl como solución de fondo porque las oscilaciones producidas en la intensidad hacían defíciles las lecturas.

Para completar el estudio del cromo hemos intentado reducir el Cr^{+++} a Cr^{++}. Heyrovsky (2) (pág. 202) indica como potencial de semionda para este proceso —0,78 voltios en solución ácida y —1,46 voltios en solución amoniacal.

Hemos empleado nosotros una solución madre 0,1 N de nitrato crómico, a partir de la cual hemos preparado las distintas soluciones.

Empleando como solución de fondo KOH molar o solución clorhídrica no aparece ninguna onda; se produce la descomposición del H_2O antes de alcanzar el potencial de semionda correspondiente a la reducción del ión crómico a cromoso.

El KCl molar tampoco resulta como solución de fondo, ya que las ondas se forman con mucha irregularidad, unas veces más tumbadas que otras para idéntica concentración de Cr^{+++}. Heyrovsky atribuye las irregularidades en la reducción del cromo a la lenta formación de los típicos complejos de coordinación del Cr con el agua, lo cual es causa de que el proceso tenga lugar de un modo irreversible (2) (pág. 107).

Prajzler (7) y Demassieux y Heyrovsky (8) presentan también unos experimentos de reducción del Cr^{+++} en el electrodo de gotas, empleando como solución de fondo Cl_2Ba. La curva presenta dos ondas, de las cuales la segunda tiene una altura doble que la primera, como corresponde a un cambio de dos valencias. Según esto, la primera onda corresponde al proceso $Cr^{+++} \rightarrow Cr^{++}$ y la segunda a $Cr^{++} \rightarrow Cr^{0}$.

Aunque nosotros hemos intentado hacer este mismo estudio con el electrodo de vena, no hemos conseguido resultados satisfactorios porque la segunda onda se forma de un modo completamente irregular, pues no presenta una altura doble que la primera, y además aparece con una inclinación muy distinta, según los casos.

OXIDACION ANODICA DEL TIOSULFATO

En las investigaciones polarográficas hasta ahora descritas el electrodo de vena se ha utilizado como cátodo. Sin embargo, haciendo que la vena funcione como ánodo, eligiendo determinadas

condiciones, es posible obtener ondas y corrientes de saturación idénticas a las obtenidas en la polarización catódica del electrodo de vena.

En la figura 1 tenemos una demostración clara de esta posibilidad. Para obtener estas curvas, hemos invertido los polos del circuito tomando el potencial de la vena mediante una sonda de manera que los potenciales representados en abscisas sea siempre (ya funcione como ánodo o como cátodo) los potenciales de la vena

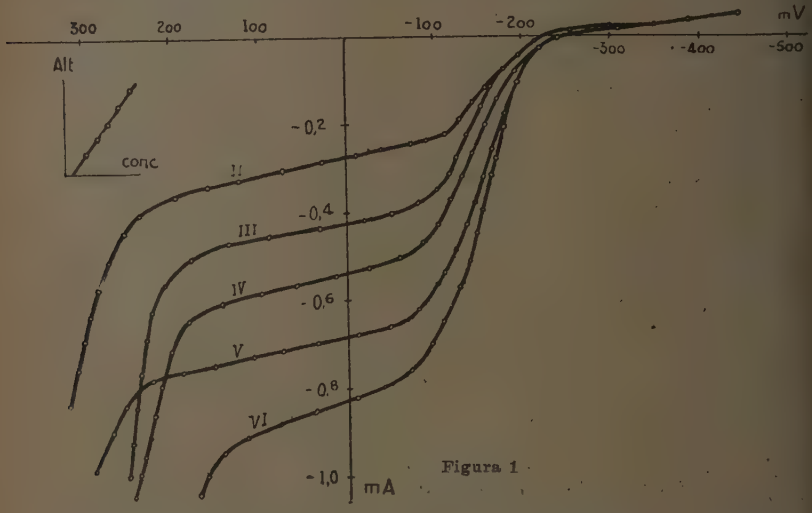


Figura 1

Solución de fondo NO_3Na molar. Solución de $S_2O_3Na_2$; II, 0,002 M; III, 0,003 M; IV, 0,004 M; V, 0,005 M; VI, 0,006 M.

medidos frente al semielemento de calomelanos. Seguimos empleando, como en las reducciones catódicas, un ánodo auxiliar (de Hg y KCl saturado) unido a la vasija electrolítica mediante un tapón poroso de papel de filtro.

El haz de curvas de la figura 1 corresponde a concentraciones de tiosulfato: 0,002; 0,003; 0,004; 0,005 M. Existe proporcionalidad perfecta entre la concentración y la altura de la onda, como puede verse en la figura. Las curvas anódicas del ión tiosulfato son debidas a la formación del ión complejo $Hg(S_2O_3)_2^{=}$. Kolthoff y Millor (3) (pág. 236) admiten la ecuación:

$$E = \text{const} + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{i}{(i_d - i)^2} \qquad [1]$$

en la cual el término al cuadrado procede de la reacción:

$$2\,S_2O_3^{=} + Hg = Hg(S_2O_3)_2^{=} + 2e$$

Según Kolthoff y Millor, tomando en un sistema de coordenadas E y $\log \frac{i}{(i_d - i)^2}$ se obtiene una línea recta, siendo 0,032 v la inclinación de dicha recta, en perfecta concordancia con el valor teórico 0,030 voltios.

De la ecuación (1) se deduce que el potencial de semionda no será constante para este tipo de onda anódica, sino que variará con la concentración del ión despolarizante o con la magnitud de la corriente de difusión:

$$E_{1/2} = \text{const} - \frac{0{,}058}{2} \log i_d \qquad [2]$$

Hemos representado en ordenadas los valores de $\log \frac{i}{(i_d - i)^2}$ y en abscisas los correspondientes valores de E, para una solución 0,006 M en tiosulfato sódico con solución de fondo de nitrato sódico. Se obtiene una curva, cuya inclinación media da valencia 2 exactamente para el proceso que tiene lugar en la vena.

Los potenciales de semionda experimentan también variación:

Conc. $S_2O_6^{=}$	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006
$\frac{1}{2}$ E mV	160	142	145	155	155

Observemos que, excepto para la más baja concentración, en las demás soluciones la desviación de $\frac{1}{2}$ E tiene lugar conforme a lo previsto por la expresión (2).

ESTUDIO DEL OXIGENO Y DEL AGUA OXIGENADA

La reducción del oxígeno en el electrodo de gotas de mercurio da lugar, según Heyrovsky (9), a dos ondas: la primera es debida a la reducción del oxígeno a agua oxigenada:

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e \rightarrow H_2O_2 \quad \text{(solución ácida)}$$

o bien:

$$O_2 + 2\,H_2O + 2\,e \rightarrow H_2O_2 + 2\,OH^- \quad \text{(solución neutra o alcalina)}$$

La segunda onda corresponde a la reducción del agua oxigenada, bien a H_2O o a ión hidróxilo:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O \quad \text{(solución ácida)}$$

o bien:

$$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^- \quad \text{(solución alcalina)}$$

y esta segunda onda coincide con la obtenida con una solución de agua oxigenada exenta de aire.

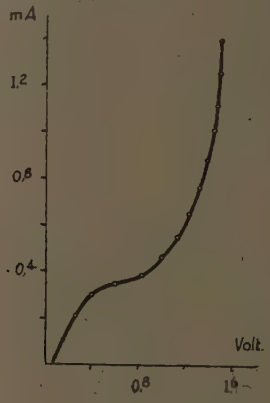


Figura 2
Solución de SO_4H_2 0,1 N saturada de O_2

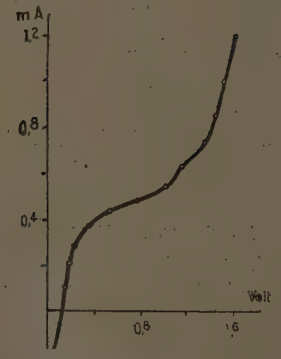


Figura 3
Solución de Na OH 0,1 N saturada de O_2

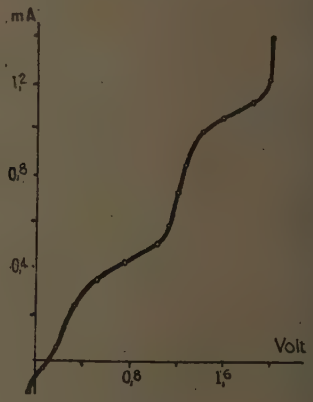


Figura 4
Solución de KCl molar saturada de O_2

En las figuras 2, 3 y 4 presentamos la reducción de una solución saturada de oxígeno empleando como solución de fondo áci-

do sulfúrico 0,1 N, NaOH 0,1 N y KCl molar. Para preparar las soluciones saturamos la solución de fondo correspondiente con oxígeno procedente de una bala durante treinta minutos y mientras dura la polarografía mantenemos esta saturación produciendo oxígeno mediante la reacción entre permanganato potásico y agua oxigenada en medio ácido, haciendo borbotear de una manera constante el oxígeno desprendido en una vasija como la empleada por A. Ríus y J. Llopis (6).

Vitek (4) encuentra máximos agudos, cuya altura depende de la concentración de oxígeno cuando lo reduce en solución de KCl. Nosotros no hemos encontrado máximos con ninguna de las soluciones empleadas. Con KCl molar obtenemos dos ondas, la primera en 0,25 voltios aproximadamente y la segunda con un potencial de semionda de 1200 mV, que corresponde seguramente a los dos procesos propuestos por Heyrovsky.

Con NaOH 0,1 N (fig. 3) la primera onda a 0,3 voltios aparece perfectamente formada y entre 0,9 y 1,3 voltios aparece una ligera ondulación. La ondulación se hace menos perceptible en medio ácido (con ácido sulfúrico 0,1 N, fig. 2).

En lo que se refiere a la segunda onda de la reducción del oxígeno en medio neutro (KCl molar) se observa una evidente irregularidad. Una misma solución de KCl saturada de oxígeno se ha polarografiado una vez de potenciales negativos a positivos, y seguidamente al revés. En la primera onda coinciden las dos curvas, pero no así en la segunda que varía un poco.

Si a una solución de KCl molar saturada de oxígeno se le añaden cantidades variables de agua oxigenada se obtienen dos ondas, de las cuales, la segunda, que corresponde al proceso de reducción del agua oxigenada, no presenta variaciones de altura proporcionales a la concentración del agua oxigenada introducida, siendo esas alturas menores que las que corresponderían al agua oxigenada existente en la solución.

El potencial de semionda de la segunda onda de reducción del oxígeno, en solución de KCl molar, es 1160 mV, es decir, precisamente el del H_2O_2. Queda, pues, comprobado que, en el electrodo de vena de mercurio, tiene lugar la reducción del oxígeno en dos fases, con formación intermedia de agua oxigenada, como en el electrodo de gotas de mercurio.

Polarografiando soluciones de H_2O_2 a distintas concentraciones 0,0007 N ; 0,0014 N ; 0,0021 N ; 0,0028 N con solución de fondo

de KCl molar, hallamos un potencial de semionda de 1160 mV y una perfecta proporcionalidad entre las alturas y las concentraciones de agua oxigenada.

El potencial de semionda del agua oxigenada empleando NaOH 0,1 molar como solución de fondo es de 1500 mV.

Hemos estudiado también la variación que experimenta el potencial de semionda del agua oxigenada cuando se emplea como solución de fondo NaOH de concentración variable. Observamos que cuanto mayor es la concentración de NaOH tanto más electronegativo es el potencial de semionda. Disminuyendo la concentración de NaOH de 1 N hasta 0,02 N el potencial de semionda varía de —1650 mV a —1450 mV.

Según Heyrovsky (2) (pág. 294) es conveniente echar cristalitos de alcanfor a las soluciones para regularizar la onda de reducción del agua oxigenada. Hemos hecho ensayos para comprobar su eficacia, pero el resultado ha sido igual en ausencia que en presencia de alcanfor.

Nota.—La disposición práctica adoptada para estos trabajos ha sido utilizada por A. Ríus y J. Llopis en una comunicación anterior (5).

Madrid, enero de 1948.

Instituto «A. de Gregorio Rocasolano» de Química Física.

BIBLIOGRAFIA

(1) *Kolthoff and Lingane.*—Journal Am. Chem. Soc. *62*, 852 (1940).
(2) *Heyrovsky.*—Polarographie.
(3) *Kolthoff and Linganè.*—Polarography.
(4) *Vitek.*—Collec. Czechoslov *7*, 537 (1935).
(5) *A. Ríus y J. Llopis.*—An. Soc. Esp. Fís. y Quím. *42*, 617 (1946).
(6) *A. Ríus y J. Llopis.*—An. Soc. Esp. Fís. y Quím. *42*, 897 (1946).
(7) *J. Prajzler.*—Collec. Czechoslov. Chem. Commun. *3*, 406 (1931).
(8) *M. Demassieux and J. Heyrovsky.*—J. Chim. Phys. *26*, 219 (1929).
(9) *Heyrovsky.*—Trans. Faraday Soc. *19*, 785 (1924).

16. ESPUMACIÓN DE LAS SALES ALCALINAS DE ALGUNOS ACIDOS GRASOS, *por* E. Otero Aenlle y Serafín García Fernández.

SUMMARY

In the present paper we have undertaken a study of the influence exerted by foams on the carrying over of the alcaline salts of fatty acids under pH of temperature changes or on adding alcohol or electrolytes with the object of determining the variations which take place in the foaming of these salts in aqueous solution under varying conditions. Systematic investigations have been carried out with the sodium and potassium salts of oleic, palmitic and stearic acids. As notable differences have been recorded between the above mentioned fatty acids, in respect of the foam concentration of their alkaline salts we believe that it is feasible to separate some of these acids from each other by employing this foaming technique; this will be the subject of a further paper. It will also be possible to separate these acids, from such as butiric, caprilic, capric and valerianic acids, astheir alkaline salts do not form stable foams under the conditions which we have employed. The difference between the foaming power of salts of the fatty acids of high molecular weight and that of those derived from the low molecular weigth acids is due, more than to the length of the hydrocarbon chain or tensoactive valve of their solutions, to the capacity of certain fatty acido salts for the formation of coloidal solutions.

Considerando de interés el aplicar la técnica de la espumación, descrita por uno de nosotros (0) en un trabajo anterior (1), a separar distintos ácidos grasos entre sí, operando sobre las soluciones acuosas de sus sales alcalinas, se imponía realizar un estudio sistemático de los factores que alteran la separación y concentración de dichas sales en la espuma, con objeto de fijar de una manera precisa aquellas condiciones que favorecen la espumación en cada caso, así como también, para tratar de obtener acusadas diferencias en el arrastre de las sales de los distintos ácidos grasos, al variar los factores indicados, lo que daría lugar a una mejor separación de los mismos.

La concentración de los jabones en la espuma a partir de sus soluciones acuosas, es un hecho conocido desde hace tiempo. El primer trabajo de interés que se refiere a esta cuestión se debe a Perrin (2), el cual no aporta, sin embargo, datos concluyentes para el objetivo perseguido por nosotros. En un trabajo reciente, Abribat (3), hace referencia a la separación de los ácidos grasos

entre sí, por espumación de una solución acuosa de sus sales alcalinas, pero no indica cuáles son los factores que hacen posible dicha separación, al actuar de manera diferente sobre las sales de cada uno de los ácidos grasos. El autor citado indica tan sólo que, variando en cada caso las condiciones de temperatura y concentración, es posible llegar a separar y purificar los ácidos grasos, pero sin hacer referencia concreta alguna a los métodos de trabajo adecuados para cada compuesto. En toda la bibliografía consultada por nosotros acerca de la acción de los factores externos, en la concentración de las sales alcalinas de los ácidos grasos en la espuma, no encontramos ninguna indicación más explícita que la que refiere el trabajo de Abribat citado, por todo lo cual nos dimos cuenta, una vez más, de la necesidad de realizar un estudio sistemático de la espumación de las sales alcalinas de los ácidos grasos, en función de todos aquellos factores que, en general, hacen variar el rendimiento de estas operaciones, tales como el pH, la adición de electrólitos, la adición de alcohol, la temperatura, etc. (véase el trabajo de Otero citado).

Comenzamos nuestro trabajo, estudiando la capacidad de espumación de las sales alcalinas de todos aquellos ácidos grasos que teníamos a nuestra disposición. Como era de esperar, las sales que corresponden a ácidos grasos de peso molecular bajo, no producen una espuma estable, no habiendo, por tanto, posibilidad de someterlas a un proceso de concentración adecuado. Operando con los ácidos butírico, caprico, caprílico y valeriánico no fuimos capaces de conseguir una espuma estable, bajo ninguna de las condiciones impuestas al realizar la espumación. La estabilidad de la espuma no se consiguió ni desplazando el pH hacia una región francamente alcalina, ni por la adición de electrólitos o de alcohol, así como tampoco por la elevación de temperatura.

Los ácidos grasos de peso molecular elevado dan origen, por el contrario, a unas sales alcalinas, que producen en solución acuosa una espuma estable, cuya rigidez superficial es más o menos acusada según las condiciones de la espumación.

La diferencia observada entre el comportamiento de las sales alcalinas de estos dos tipos de ácidos grasos, en la espumación, guarda una relación muy estrecha con las investigaciones de Donnan y Potts (4), referentes al poder emulsionante de los jabones, ya que, según estos autores, la propiedad estudiada por ellos sólo aparece en las sales de aquellos ácidos grasos, cuyo peso molecular es superior al del ácido láurico. Un comportamiento análogo se

acusa en el poder humectante de las soluciones indicadas, como se desprende de las medidas realizadas en el curso de unas investigaciones que se están efectuando en la actualidad en esta Sección sobre la propiedad últimamente citada (5).

Las tres propiedades que venimos considerando, parecen estar ligadas entre sí y así es en efecto, aunque en cada una de ellas jueguen factores distintos que las hagan diferenciarse netamente. La acción espumante de las soluciones de jabones, así como su poder emulgente o humectante, depende del carácter dipolar de su molécula con sus grupos hidrófilo, y lipófilo o aerófilo, sobre los cuales descansa la actividad de cada compuesto.

La mayoría de los autores suponen que la capacidad espumante de una solución depende tan sólo de su tensioactividad, y así razona Berthet (6), tanto por lo que se refiere a este fenómeno, como al poder humectante de las soluciones estudiadas, aunque de pasada, se refiera a la presencia de micelas coloidales y compuestos de adsorción.

La capacidad espumógena de las sales alcalinas de los ácidos grasos, así como la estabilidad de la espuma es, a nuestro juicio, debida a la naturaleza coloidal de sus soluciones acuosas. Como ponen de manifiesto Mayer, Schaefer y Terroine (7), estudiando al ultramicroscopio las soluciones de las sales sódicas de distintos ácidos grasos, los que corresponden a bajo peso molecular producen soluciones verdaderas y los de peso molecular elevado originan disoluciones coloidales. En el caprilato sódico empiezan a aparecer los caracteres de disolución coloidal, que a partir del ácido láurico se manifiestan con toda claridad.

Donnan y Potts (loc. cit) se apoyan en estas conclusiones, para suponer que la capacidad emulgente de un jabón, que, como ya hemos dicho aparece tan sólo a partir de las sales del ácido láurico, es atribuible a la naturaleza coloidal de sus soluciones acuosas, y nosotros creemos, que la capacidad espumógena de estas soluciones se debe imputar análogamente a un fenómeno de índole coloidal, o por lo menos, suponer que los citados fenómenos juegan un papel primordial en el carácter de la espumación.

Las soluciones acuosas de las sales alcalinas de los ácidos cáprico, caprílico, butírico y valeriánico no deben producir, por consiguiente, una espuma estable, como así es en realidad, ya que sus partículas dispersadas son del orden molecular, e incapaces por tanto, de originar una película superficial de gran rigidez. Las so-

luciones que corresponden a las sales de los ácidos oleico, esteárico y palmítico, son disoluciones coloidales y, en consecuencia, sus micelas pueden originar un compuesto de adsorción en la interfase gas-líquido, de suficiente consistencia para dar una espuma estable.

La forma de espumar de cada una de las sales estudiadas, así como las diferencias observadas en el arrastre de sustancia por la espuma, al variar las condiciones de la espumación, son en la mayoría de los casos una consecuencia lógica del carácter coloidal más o menos acusado de cada una de las sales de los ácidos grasos, lo cual ya ha sido puesto de manifiesto por Otero Aenlle en la descripción general de la técnica en cuestión (1).

Debido a la diferencia existente en el carácter coloidal de las soluciones acuosas de las sales alcalinas de algunos ácidos grasos, es posible establecer, bajo unas mismas condiciones de espumación, diferencias muy netas por lo que se refiere al arrastre de sustancia por la espuma, a las condiciones del desarrollo de la operación o al tiempo de la misma, lo que da origen a amplias posibilidades de separación de distintos ácidos grasos entre sí, aplicando la técnica de la espumación.

La capacidad de espumación de la sal de un ácido graso no debe referirse nunca a la longitud de su cadena carbonada, ya que como puede verse en la parte experimental o en las conclusiones las sales de los ácidos esteárico y palmítico, al operar en determinadas condiciones espuman mejor, y la espuma arrastra más sustancia, que en el caso de las sales correspondientes del ácido oleico que, por otro lado, poseen un peso molecular mayor. Este hecho se explica perfectamente, en cambio, si consideramos que las sales de los ácidos esteárico y palmítico, originan unas soluciones acuosas cuya naturaleza coloidal es tan manifiesta que incluso se gelifican a la temperatura ordinaria. La naturaleza coloidal de estas soluciones puede estar determinada, a su vez, por el carácter sólido o líquido de los ácidos grasos correspondientes que, como es sabido, es en la mayoría de los casos una consecuencia del carácter saturado o no saturado de su molécula.

Cuando se trata de un mismo ácido graso, el comportamiento entre la sal sódica y la potásica es muy distinto, en algunas condiciones de espumación, lo cual no es de extrañar, dado el carácter diferente que imprime cada catión a los jabones. Como se apunta en las conclusiones, suponemos posible el aprovechar estas diferencias para separar entre sí distintas sales de un mismo ácido graso, de la misma forma que se podrán separar distintos ácidos entre sí.

PARTE EXPERIMENTAL

La técnica de trabajo empleada en nuestras investigaciones, es la descrita por Otero Aenlle en una publicación anterior (1). Se utilizó, en general, el aparato que allí corresponde a la figura 1, con la terminación que se indica en la figura 2. Cuando se operaba a temperaturas superiores a las del ambiente, empleamos el dispositivo de la figura 4, o bien el que corresponde a la figura 8, estando sumergida la ampolla de espumación en un amplio recipiente que contiene agua, la cual se calienta a la temperatura deseada.

La espumación se realizó sobre soluciones acuosas de sales sódicas y potásicas de distintos ácidos grasos. Las sales correspondientes se obtuvieron por saponificación directa de los ácidos puros, con la cantidad de NaOH y KOH necesaria, deducida de sus índices de neutralización. Los jabones obtenidos se secaban en la estufa, y a partir del producto seco se prepararon las soluciones acuosas, aproximadamente al 0,1 %, las cuales se valoraban finalmente con toda exactitud.

La valoración de las soluciones de las sales de los ácidos grasos, se verificó siguiendo la técnica general de determinación de ácidos grasos totales en un jabón. Se acidula la solución con SO_4H_2 (1 :1), se extrae con éter, se desecan las capas etéreas con SO_4Na_2 anhidro, se destila el éter, se seca y pesa. La valoración de las soluciones, se realizaba antes y después de la espumación, para conocer el arrastre de sustancia que se produce al ser ésta concentrada en la espuma. Como las distintas soluciones empleadas tienen concentraciones diferentes, los resultados de la concentración final no son comparables entre sí, y por eso referimos siempre el arrastre producido a una concentración inicial de 100 mgrs., con objeto de poder establecer relaciones entre los distintos valores obtenidos.

Cada una de las espumaciones se realizó partiendo de 100 c. c. En los resultados de nuestras investigaciones se consigna siempre el volumen residual, que corresponde al término de la operación.

Al realizar las espumaciones, se siguieron exactamente las normas indicadas en el trabajo ya citado (1) con objeto de obtener el máximo rendimiento en la operación. Se empezaba con una presión pequeña, y a medida que se iba llegando a un equilibrio dinámico, se aumentaba aquélla en una cantidad que cada vez era menor. Se cuidaba sobremanera de que no se produjeran remolinos en la espuma, así como también, de que no descendiera demasiado el nivel del líquido en el tubo de espumación.

Cada una de las soluciones se espuma hasta que empiezan a producirse burbujas grandes y en última instancia, se extrema la operación hasta que la espuma se desmorona y no puede ascender por la columna de espumación. Hemos trabajado con aire, cuya presión se consigna en los resultados, indicando los valores que corresponden a los períodos inicial y final. Antes de comenzar el estudio sistemático que nos habíamos propuesto, realizamos unas pruebas cualitativas, utilizando el aparato de la figura 7 (loc. citada), para conocer la capacidad de espumación de cada una de las soluciones y la estabilidad de su espuma.

Tanto las sales sódicas como las potásicas, que corresponden a los ácidos

caprico, caprílico, butírico y valeriánico no producen una espuma estable. En estas soluciones, se fué variando el pH hasta una región >12, se adicionaron cantidades crecientes de ClNa y de ClK, se elevó la temperatura y se agregó alcohol, y en ningún caso se produjo en la espuma la estabilidad necesaria para realizar la operación de arrastre en condiciones adecuadas.

Las sales del ácido oleico dan lugar a una espuma, que es estable, aunque en ocasiones es bastante húmeda. La espuma producida por las sales de los ácidos palmítico y esteárico son bastante secas y consistentes. Al hacer variar las condiciones de espumación de cada una de estas sales, se puede conseguir alterar las propiedades de la espuma, haciendo cambiar, por consiguiente, el rendimiento de la operación.

Con objeto de conocer a fondo la influencia que los distintos factores ejercen sobre la espumación de las sales de los ácidos grasos, realizamos un estudio sistemático de esta cuestión, comenzando por el ácido oleico, siendo los resultados obtenidos los que se consignan a continuación.

SALES DEL ACIDO OLEICO

INFLUENCIA DEL pH EN LA ESPUMACION

Soluciones de oleato sódico.—La espuma producida por las soluciones de oleato sódico, es bastante consistente y no arrastra mucho líquido. A medida que transcurre la operación, la espuma se va haciendo menos rígida.

Para estudiar la influencia del pH en la espumación de estas soluciones, se realizaron varias determinaciones, desplazando el citado factor hasta una región francamente alcalina. En medio ácido no se puede operar, ya que en estas condiciones la sal se descompone.

El pH de cada una de las soluciones, se determinó utilizando un potenciómetro perfectamente calibrado.

Los resultados de las espumaciones a distinto pH, se consignan en la tabla I, en la cual, se puede ver cómo el aumento de pH produce una concentración mayor de la sal en la espuma. La presión requerida para efectuar la espumación, es un poco mayor que en líquido neutro, lo que facilita el oreo. La espuma es por esto más seca. El tiempo de espumación, también es más dilatado que en líquido neutro.

TABLA I

Solución de	pH	Presión del gas	Vol. resid.	Duración de la espumación	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Oleato sódico.	7,2	70	80	40 m.	0,104	0,057	45,19
»	8,11	60-70-105	90	1 h. 30 m.	»	0,0508	51,84
»	12,0	62-75-116	95	1 h. 15 m.	»	0,0232	77,69
»	>12,0	65-95-120	95	1 h. 20 m.	»	0,013	87,50

Soluciones de oleato potásico.—La espuma obtenida a partir de estas soluciones, es menos consistente que la qué corresponde a la sal sódica, y con ella se arrastra más agua. La espumación en líquido neutro hay que vigilarla cuidadosamente, pues se forman remolinos con facilidad. La presión requerida para la espumación, es menor que en las soluciones de oleato sódico, no pudiendo pasarse de 75 mm. de Hg, pues entonces se arrastra una gran cantidad de agua, la espuma es muy inestable y se producen remolinos con harta frecuencia. El tiempo de espumación a pH elevado es mucho mayor que para el caso del oleato sódico.

Los resultados consignados en la tabla II, que corresponden a la espumación del oleato potásico, al ser comparados con los del oleato sódico (tabla I), ponen de manifiesto, que el arrastre en solución neutra es mayor para la sal potásica, pero que al aumentar la alcalinidad a pH>12, se logra una concentración mayor en la espuma operando con la sal sódica.

TABLA II

Solución de	pH	Presión del gas	Vol. resid.	Duración de la espumación	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Oleato potásico.	7,4	50-65-70	90	1 h. 30 m.	0,0787	0,0316	59,85
»	8,8	55-65-70	95	1 h. 35 m.	»	0,0190	75,86
»	10,1	50-55-75	90	4 h. 25 m.	»	0,0183	76,75
»	12,0	50-60-65	80	4 h. 25 m.	»	0,017	78,40
»	>12,0	48-55-65	80	4 h. 10 m.	»	0,012	84,75

INFLUENCIA DE LA ADICION DE ALCOHOL

Para estudiar la influencia del alcohol en la espumación de los oleatos, operamos con soluciones alcalinas (pH>12), a las que se adicionan cantidades crecientes de alcohol.

Soluciones de oleato sódico.—La espuma obtenida a partir de estas soluciones, en presencia de una pequeña cantidad de alcohol, es más rígida que sin él, tomando un aspecto casi seco y oreándose muy bien. Al aumentar la cantidad de alcohol, la solución espuma con más dificultad y el arrastre de sustancia es menor. El máximo de arrastre se consigue con el 1 % de alcohol.

El tiempo que dura cada una de las espumaciones, aumenta con la cantidad de alcohol añadida; por otra parte, la presión requerida para producir el oreo es menor que sin alcohol.

Los resultados de cada una de las determinaciones efectuadas se consignan en la tabla III.

TABLA III

Solución de	Alcohol %	Presión del gas	Vol. resid.	Duración de la espumación	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Oleato sódico.	0	65-95-120	95	1 h. 20 m.	0,104	0,013	87,50
»	0,5	54-60	90	2 h. 15 m.	»	0,0106	89,80
»	1,0	43-60	95	2 h. 35 m.	»	0,008	92,31
»	5,0	45-55	80	3 h.	»	0,016	84,62
»	10,0	45-55	80	3 h. 25 m.	»	0,0228	78,07

Soluciones de oleato potásico.—La acción del alcohol en la espumación del oleato potásico, es perjudicial en todos los casos. Con el 0,5 %, empieza formándose una espuma densa y persistente, pero que tiende a fluidificarse en seguida. La operación es muy difícil de realizar y hay que estar regulando la presión continuamente. Con el 1 % de alcohol, la espuma que se forma es muy abundante, pero sin estabilidad alguna, formándose remolinos al sobrepasar los 50-55 mm. de presión. Por este motivo, el oreo no se realiza en buenas condiciones y de ahí, que se produzca un arrastre de sustancia muy escaso, como puede verse en la tabla IV, donde se resumen los resultados obtenidos.

TABLA IV

Solución de	Alcohol %	Presión del gas	Vol. resid.	Duración de la espumación	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Oleato potásico.	0	48-55-65	80	4 h. 10 m.	0,0787	0,012	84,75
»	0,5	49-60	90	3 h. 20 m.	»	0,027	64,89
»	1,0	44-55	90	4 h.	»	0,020	74,59
»	5,0	41-45	85	4 h. 20 m.	»	0,050	36,47

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Para conocer la influencia de la temperatura, en la espumación de las sales del ácido oleico, se realizaron determinaciones a 55°, 75° y 95°. En una experiencia preliminar, se puso de manifiesto el hecho de que no existe «temperatura crítica» para ninguna de estas soluciones. La espumación es posible, hasta las cercanías de la temperatura de ebullición. Se operó con soluciones neutras.

Soluciones de oleato sódico.—En estas soluciones se produce concentración de la sal en la espuma, tanto mayor, cuanto mayor es la temperatura. Al acercarse al punto de ebullición, el arrastre disminuye. Como se ve en la tabla que se consigna a continuación, al operar a 95° se obtiene un rendimiento menor. Operando a esta temperatura, cuando ya transcurrida cerca de una hora y la presión se ha aumentado ya a 210 mm. de Hg, la espumación se realiza con dificultad, formándose remolinos con frecuencia.

TABLA V

Solución de	Temp.	Presión del gas	Vol. resid.	Duración de la espumación	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Oleato sódico.	18°	70	80	40 m.	0,0104	0,057	45,19
»	55°	120-170	89	2 h. 45 m.	»	0,0164	84,41
»	75°	150-200	90	2 h. 20 m.	»	0,011	89,54
»	95°	190-210	95	2 h. 10 m.	»	0,020	80,99

Soluciones de oleato potásico.—La acción de la temperatura sobre la espumación de las sales potásicas del ácido oleico, es en líneas generales, análoga a la descrita para el caso del oleato sódico, como puede verse en la tabla VI.

TABLA VI

Solución de	Temp.	Presión del gas	Vol. resid.	Duración de la espumación	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Oleato potásico.	18°	50-70	90	1 h. 30 m.	0,0787	0,0316	59,85
»	55°	110-150	92	1 h. 55 m.	0,080	0,026	67,50
»	75°	130-199	95	2 h. 25 m.	»	0,016	80,00
»	95°	180-215	95	1 h. 15 m.	»	0,030	62,50

INFLUENCIA DE LA ADICION DE ELECTROLITOS

Operamos con una solución de oleato potásico, pues siendo ésta la sal que peor espuma, en ella se notaría más la acción ejercida por el electrolito añadido. Las espumaciones se realizaron en solución neutra y con el 1 % y el 2 % de ClK.

La espumación del oleato potásico en presencia de electrolitos, se puede seguir en sus distintos períodos, con gran regularidad. No se producen remolinos y la operación se desarrolla muy bien.

La adición de electrolitos a soluciones neutras favorece el arrastre, pero si se opera a pH>12, se produce una concentración de la sal en la espuma inferior a la que se origina sin añadir el ClK, debido a la acción que ejerce éste último, sobre un coloide que se encuentra muy cerca de su punto isoeléctrico.

Las soluciones de oleato sódico se comportan de manera análoga a la indicada para las sales potásicas. Los resultados de cada una de las determinaciones se consignan en la tabla VII.

TABLA VII

Solución de	pH	Presión del gas	Vol. resid.	Duración de la espumación	Con. inicial	Conc. final	Arrastre %
Ol. pot.	7,4	50-70	90	1 h. 30 m.	0,0787	0,0316	59,85
» +1 % ClK	7,4	49-65	80	3 h. 20 m.	0,0787	0,024	69,51
» +2 % ClK	7,4	48-56	85	2 h.	»	0,020	74,59
»	>12,0	48-65	80	4 h. 10 m.	»	0,012	84,75
» +2 % ClK	>12,0	48,60	85	2 h.	»	0,0166	78,96
Ol. sód.	7,2	70	80	40 m.	0,104	0,057	45,19
» +2 % ClNa	7,2	70-75	85	2 h. 25 m.	»	0,023	77,88
»	>12,0	65-120	95	1 h. 20 m.	»	0,013	87,50
» +2 % ClNa	>12,0	80-110	95	1 h.	»	0,018	82,69

INFLUENCIA DE CADA UNO DE LOS FACTORES ESTUDIADOS ANTERIORMENTE, AL OPERAR A DISTINTAS TEMPERATURAS

Considerando que para cada una de las sales del ácido oleico existe una temperatura óptima, en la cual se alcanza el máximo arrastre, estudiamos la influencia que sobre la espumación ejercen el pH, y la adición de alcohol y de electrolitos, si la operación se realiza a 55° y 75°.

Como los aparatos empleados en estas determinaciones poseen filtros de vidrio de poro distinto, con lo cual, la presión requerida para inyectar el aire, es diferente para cada caso, no consignamos en las tablas que siguen la presión del gas, ya que los valores indicados no serían comparables entre sí.

Soluciones de oleato sódico.—Como puede verse en la tabla VIII, en la espumación de las sales sódicas del ácido oleico, se produce un arrastre más eficiente a 75° y en solución neutra, que en ningún otro caso, excepto cuando operando a esa temperatura, se agrega el 1 % de ClNa, en cuyo caso, se llega al máximo en el arrastre registrado por el oleato sódico. Tanto si se opera a 50°, como a 75°, la adición de alcohol y el desplazamiento del pH, es perjudicial.

TABLA VIII

Solución de	pH	Temp.	Duración de la espumación	Vol. resid.	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Ol. sód.	7,2	55°	2 h. 45 m.	89	0,1052	0,0164	84,41
» +1 % alcohol	7,2	55°	2 h. 20 m.	95	0,0836	0,025	70,10
» +1 % ClNa	7,2	55°	2 h.	96	0,0836	0,025	70,10
»	7,2	75°	2 h. 20 m.	90	0,1052	0,011	89,54
» +1 % alcohol.	7,2	75°	2 h. 5 m.	90	0,0836	0,030	64,94
» +1 % ClNa	7,2	75°	2 h.	97	0,0836	0,0068	91,87
»	>12,0	18°	1 h. 20 m.	95	0,104	0,013	87,50
»	>12,0	75°	2 h. 45 m.	75	0,0836	0,0186	77,75

Soluciones de oleato potásico.—Para concentrar el oleato potásico por espumación, lo mejor es operar a pH>12 y a la temperatura ambiente. A pH 7,4, l aumento de temperatura favorece la espumación, pero a pH elevado, no ólo la dificulta, sino que la solución llega a no producir espuma. La adición le alcohol aumenta un poco el rendimiento, operando a 50°, pero lo rebaja i la operación se realiza a 75°. La adición de electrolitos es, en este caso del oleato potásico, siempre perjudicial.

TABLA IX

Solución de	pH	Temp.	Duración de la espumación	Vol. resid.	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Ol. pot.	7,4	55°	1 h. 55 m.	90	0,08	0,026	67,50
» + 1 % alcohol	7,4	55°	1 h. 40 m.	80	0,0726	0,020	72,45
» +1 % ClK	7,4	55°	1 h. 53 m.	97	0,0726	0,0276	61,98
»	7,4	75°	2 h. 25 m.	92	0,08	0,016	80,00
» +1 % alcohol	7,4	75°	2 h. 10 m.	87	0,726	0,020	72,45
» +1 % ClK	7,4	75°	2 h. 5 m.	88	0,0726	0,040	44,89
»	>12,0	18°	4 h. 10 m.	80	0,0787	0,012	84,75
»	>12,0	75°	no espuma				

SALES DE LOS ACIDOS PALMITICO Y ESTEARICO

Teniendo en cuenta que las soluciones acuosas de las sales alcalinas de estos ácidos grasos, producen un gel al enfriarse e incluso se coagulan separándose de la solución, era necesario determinar aquellas temperaturas a las cuales dichas soluciones empiezan a enturbiarse y precipitan, para conocer así, la temperatura más baja a que se puede llegar en la espumación.

Para determinar las temperaturas de enturbiamiento, se calientan las soluciones, dispuestas en un tubo de ensayo, hasta que quedan perfectamente claras. Se introduce un termómetro en la solución y se deja enfriar lentamente, anotando la temperatura en que comienzan a enturbiarse, así como aquella a la cual se origina una turbidez franca.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

SOLUCION DE	Comienza a enturbiarse a	Turbidez franca
Palmitato sódico	45°	35°
Palmitato potásico...	43°	33°
Estearato sódico	45°	30°
Estearato potásico	45°	42°

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA ESPUMACION

Las soluciones de palmitatos y estearatos se han de espumar por lo menos a temperaturas superiores a 50°, pues a temperaturas inferiores se coagulan. Estudiamos la acción de la temperatura en la espumación de las sales de estos ácidos grasos, de la misma forma que se hizo con los oleatos. En este caso, tampoco existe «temperatura crítica» y las soluciones de estearatos y palmitatos espuman a todas las temperaturas. Se opera con soluciones neutras.

Soluciones de palmitato sódico.—Las soluciones de palmitato sódico espuman menos que las de oleato. La espumación a 50° es muy irregular a los 70 minutos, pero es que a 75° y a 95° a partir de los 20 minutos es imposible seguir espumando.

La espumación transcurre muy bien al principio, dando una espuma consistente, pero en seguida la operación se hace muy irregular, y es difícil continuarla. Los resultados obtenidos se consignan en la tabla que sigue:

TABLA X

Solución de	Temp.	Duración de la espumación	Vol. resid.	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Palmitato sódico	50°	1 h. 25 m.	85	0,048	0,015	68,75
»	75°	50 m.	85	»	0,016	66,64
»	95°	45 m.	85	»	0,017	64,58

Soluciones de palmitato potásico.—Como se expresa en la tabla XI, el palmitato potásico se arrastra mucho mejor que el sódico. La espuma producida es más seca y consistente, por lo que el oreo se verifica mejor. La temperatura no ejerce una acción muy marcada en el arrastre de la sal por la espuma.

TABLA XI

Solución de	Temp.	Duración de la espumación	Vol. resid.	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Palmitato potásico	50°	1 h. 25 m.	95	0,104	0,0237	77,21
»	75°	1 h. 10 m.	93	»	0,024	76,92
»	95°	1 h. 25 m.	94	»	0,020	80,77

Soluciones de estearato sódico.—La espumación del estearato sódico a 50°, es bastante difícil de realizar. En general comienza bien la operación, pero en seguida se hace muy irregular. El arrastre no es muy elevado.

Al ir aumentando la temperatura, se consigue una concentración mayor en la espuma, aunque las condiciones de trabajo no mejoran, ya que siempre se presentan irregularidades en los dos últimos períodos. El tiempo de espumación es muy reducido.

TABLA XII

Solución de	Temp.	Duración de la espumación	Vol. resid.	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Estearato sódico	50°	25 m.	90	0,036	0,018	50,0
»	75°	45 m.	92	»	0,015	58,33
»	95°	20 m.	95	»	0,011	69,44

Soluciones de estearato potásico.—Las soluciones de estearato potásico espuman muy bien. La espuma es muy seca y rígida y se orea con facilidad, siendo por consiguiente la concentración de la misma en estearato potásico muy elevada. La temperatura favorece dicha concentración, que a 95°, alcanza valores muy apreciables.

TABLA XIII

Solución de	Temp.	Duración de la espumación	Vol resid.	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Estearato potásico	50°	1 h. 25 m.	95	0,107	0,014	86,92
»	75°	1 h. 35 m.	94	»	0,014	86,92
»	95°	1 h. 5 m.	96	»	0,0104	90,28

Como se deduce de las tablas anteriores, las soluciones de estearato y palmitato se comportan de una manera bastante análoga en la espumación, aunque las sales del ácido esteárico se concentren con más facilidad. Se puede decir en general, que las sales sódicas de dichos ácidos, son poco arrastrables por la espuma, siendo además muy difícil de llevar la operación con regularidad. Las sales potásicas, por el contrario, se concentran fácilmente, sobre todo a temperaturas elevadas.

INFLUENCIA DE FACTORES DIVERSOS EN LA ESPUMACION DE LOS ESTEARATOS Y PALMITATOS

Teniendo en cuenta la influencia ejercida por el pH, la adición de alcohol, y la presencia de electrolitos en la espumación de las sales del ácido oleico, decidimos estudiar la acción que sobre las soluciones de los estearatos y palmitatos podrían ejercer dichos factores. Considerando que con estas sales es necesario operar a una temperatura superior a 50°, y dada la circunstancia de que en las soluciones de oleatos habíamos observado que a temperaturas elevadas cualquier agente externo era perjudicial para la espumación, decidimos operar a la temperatura media de 60-75°, mantenida constante a lo largo de toda la operación.

Las determinaciones que se refieren a la acción del alcohol y a la presencia de electrolitos, se realizaron agregando el 1 % de alcohol y el 1 % de ClNa ó ClK, ya que estas cantidades se mostraron las más adecuadas para

producir un cambio en la espumación. Se trabajó en estos casos con soluciones neutras.

Estearato sódico.—En la tabla siguiente se resumen todos los resultados que se refieren a la espumación de los estearatos en distintas condiciones. Un pequeño desplazamiento del pH hacia la región alcalina, produce un aumento extraordinario en la concentración de la sal en la espuma, pero si el pH se sigue aumentando, entonces el efecto es perjudicial, aunque sin embargo, el arrastre es siempre mayor que en líquido neutro.

La adición del 1 % de alcohol o del 1 % de ClNa, aumenta el arrastre en una cantidad, que es sensiblemente análoga a la que produce el desplazamiento del pH hasta el valor 10.

A pH elevado, la espuma separada es sólida, y el tiempo de espumación es muy corto. En presencia de alcohol o de electrolitos, el tiempo es más dilatado, y la espuma, aunque consistente, arrastra más líquido. En estas condiciones, la espuma llena varias ampollas del aparato, lo que no ocurre en medio alcalino, por que la espuma sólida que entonces se produce, queda en la parte inferior de la primera ampolla del aparato de espumación.

Cuando se desee separar el estearato sódico rápidamente y a la cabeza de una espumación, se operará, por tanto, a un pH alrededor de 9, mientras que si se desea que dicha sal no se arrastre, es preferible trabajar en líquido neutro. Si lo que se intenta es verificar un arrastre eficiente, pero en un tiempo más dilatado, se operará en presencia de alcohol o de ClNa.

TABLA XIV

Solución de	pH	Duración de la espumacion	Vol. resid.	Conc. inicial.	Conc. final	Arrastre %
Estearato sód.	7,3	45 m.	87	0,073	0,028	61,64
»	8,2	29 m.	94	»	0,0074	89,86
»	11,0	38 m.	90	»	0,009	87,64
»	12,0	28 m.	92	»	0,014	80,82
» +1 % alcoh.	7,3	1 h.	83	»	0,0075	89,72
» +1 % ClNa	7,3	1 h.	90	»	0,008	89,04

Estearato potásico.—Las sales potásicas del ácido esteárico producen en solución ligeramente alcalina, una espuma abundante y rígida, que llena rápidamente las cuatro ampollas del aparato de espumación. La concentración es bastante apreciable, aunque un poco menor que en el caso de la sal sódica. La espuma tampoco es sólida, como ocurre en esta última sal. El tiempo de espumación es bastante mayor. Al aumentar el pH, la concentración en la espuma aumenta hasta el pH 8,2 y luego va siendo cada vez menor.

La adición de alcohol produce en el estearato potásico una acción idéntica que en la sal sódica. La concentración en la espuma aumenta en la misma proporción que al desplazar el pH al valor 11. La adición de electrolitos, origina

en la sal sódica del ácido esteárico una concentración en la espuma mayor que ningún otro factor, lo cual no ocurre con la sal sódica.

La espuma producida en presencia de alcohol o de electrolitos no es tan consistente como en su ausencia. El tiempo de espumación con electrolitos es más dilatado que en los otros casos estudiados.

TABLA XV

Solución de	pH	Duración de la espumación	Vol. resid.	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Estearato sód.	7,3	1 h. 25 m.	90	0,080	0,011	86,25
»	8,2	1 h. 9 m.	92	»	0,009	88,75
»	11,0	2 h. 40 m.	92	»	0,022	72,50
»	12,0	1 h. 35 m.	90	»	0,029	63,76
» +1 % alcoh.	7,3	1 h. 10 m.	85	»	0,0225	72,87
» +1 % ClK	7,3	2 h. 10 m.	90	»	0,015	85,63

Palmitato sódico.—La espumación del palmitato sódico es en líneas generales análoga a la del estearato sódico. La misma influencia que en esta última sal, ejercen la variación del pH, y la adición de electrolitos o de alcohol, como puede verse en la tabla que sigue. El tiempo de espumación, en presencia de electrolitos o de alcohol, es mucho menor que en el caso del estearato sódico.

TABLA XVI

Solución de	pH	Duración de la espumación	Vol. resid.	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Palm. sód.	7,3	1 h. 45 m.	93	0,103	0,034	67,00
»	8,2	20 m.	95	»	0,016	84,47
»	11,0	23 m.	94	»	0,030	71,54
»	12,0	19 m.	93	»	0,034	66,99
» +1 % alcoh.	7,3	30 m.	84	»	0,0108	89,52
» +1 % ClNa	7,3	21 m.	92	»	0,015	85,44

Palmitato potásico.—Los valores obtenidos en la espumación del palmitato potásico indica que el arrastre de dicha sal, a diferentes pH, es casi análogo al de la sal sódica del mismo ácido. Por lo que respecta a la espumación en presencia de alcohol y de electrolitos, el arrastre es un poco menor. En este caso, la cantidad de sustancia arrastrada se acerca más a los valores obtenidos con el estearato potásico, aunque en el caso de la adición de electrolitos sea siempre inferior el arrastre de la sal del ácido palmítico.

TABLA XVII

Solución de	pH	Duración de la espumación	Vol. resid.	Conc. inicial	Conc. final	Arrastre %
Palm. pót.	7,3	1 h. 20 m.	85	0,076	0,018	76,32
»	8,2	60 m.	85	»	0,012	84,21
»	11,0	1 h. 10 m.	85	»	0,022	71,05
»	12,0	1 h. 18 m.	80	»	0,050	65,79
» +1 % alcoh.	7,3	1 h.	85	»	0,016	78,93
» +1 % ClK	7,3	50 m.	88	»	0,017	77,37

CONCLUSIONES

Del estudio comparativo de los resultados experimentales obtenidos en la espumación de las sales alcalinas de los ácidos grasos, en solución acuosa, podemos establecer las conclusiones siguientes:

1.ª Las sales alcalinas de los ácidos cáprico, caprílico, butírico y valeriánico, se han mostrado incapaces para producir una espuma estable. La separación de estos ácidos grasos, de aquellos que originan una espuma consistente, parece, por tanto, factible, siempre que en la espumación conjunta no sean arrastrados por estos últimos.

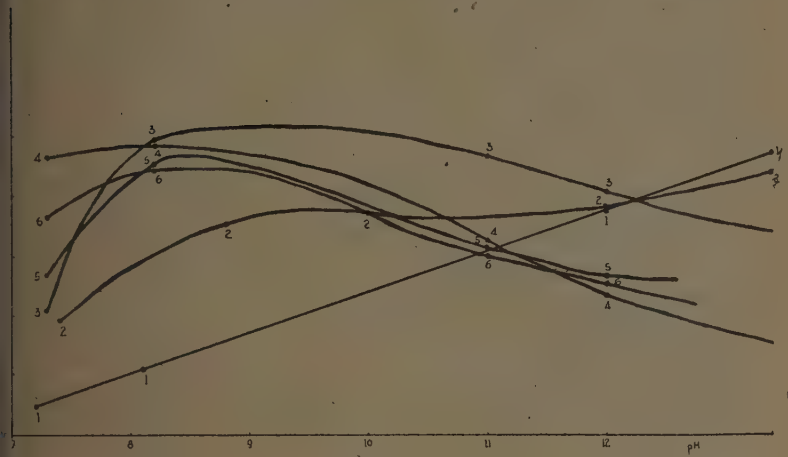
2.ª Las sales alcalinas de los ácidos oleico, esteárico y palmítico, producen, en solución neutra, una espuma con la suficiente rigidez como para que dichas sales sean susceptibles de ser concentradas en la misma.

3.ª La espumación de las sales de los ácidos palmítico y esteárico, se ha de realizar a temperaturas superiores a 50°, pues para valores inferiores a éste, las soluciones acuosas de dichas sales se gelifican y no se puede realizar la operación en buenas condiciones de trabajo.

4.ª El arrastre por la espuma, de las sales del ácido oleico, operando a 18° y en solución neutra, no sobrepasa nunca el 70 % de la concentración inicial de la solución. La sal potásica se concentra en una proporción un poco mayor que la sal sódica.

5.ª Al desplazar el pH de las soluciones de oleatos a una región alcalina, se consigue aumentar la concentración de dichas sa-

is en la espuma. El arrastre obtenido es tanto mayor cuanto mayor el valor del pH, como puede verse en la tabla siguiente, que rsume la influencia de dicho factor en la espumación de los ácidos rasos considerados, así como también en la gráfica 1, representa-ra de dicho fenómeno. En esta última, se observa claramente la



Gráfica 1

1, Oleato sódico; 2, Oleato potásico; 3, Estearato sódico; 4. Estearato potásico; 5, Palmitato sódico; 6, Palmitato potásico

ferencia que existe entre la sal sódica y la potásica, del ácido eico, por lo que respecta al aumento del arrastre con el pH. En sal sódica, la variación es casi lineal, mientras que en la sal tásica, primero se produce un aumento brusco y a partir del pH 10 variación es mucho menor.

TABLA XVIII

Solución de	pH									
	7,2	7,3	7,4	8,1	8,2	8,8	10	11	12	>12
	Arrastre %									
eato sódico ...	45,2			51,8					77,7	87,5
eato potásico..			59,8			75,86	76,7		78,4	84,7
tearato sódico		61,6			89,8			87,6	80,8	
tearato potás.		86,2			88,7			72,5	63,7	
lmitato sódico		67,0			84,5			71,5	67,0	
lmitato potás.		76,3			84,2			71,0	65,8	

6.ª La concentración en la espuma, de las sales sódicas de lo ácidos palmítico y esteárico, en solución neutra, no es muy elevad (61-67 %). Las sales potásicas de dichos ácidos se concentran co más facilidad (76-86 %).

7.ª Como puede verse en el cuadro anterior (tabla XVIII) y en la gráfica 1, la influencia del pH en la espumación de las sale de los ácidos palmítico y esteárico es muy acusada. Al aumenta el pH hasta 8,5-9, se produce un aumento en el arrastre muy con siderable, a excepción del estearato potásico, pero al seguir varian do dicho factor hasta el valor 12, se origina una disminución d dicho arrastre, que en algunos casos es de cierta consideración. L sal que es más arrastrada al operar a pH 12 es el estearato sódic (80 %).

8.ª De los valores consignados en la tabla anterior, así com de la observación de la gráfica 1, se saca la conclusión de que par concentrar el ácido oleico en presencia de los ácidos esteárico palmítico, lo mejor sería operar con las sales potásicas y a pH >12 mientras que si lo que se desea concentrar es el ácido esteárico palmítico, parece lo más natural trabajar con las sales sódicas y un pH alrededor de 9.

9.ª Como las sales de los ácidos palmítico y esteárico se com portan de una manera bastante análoga, por lo que se refiere a l influencia del pH en la concentración de dichas sales en la espu ma, y los valores del arrastre son bastante iguales, es de esper que no sea posible la separación de dichos ácidos entre sí, haciend variar simplemente el pH.

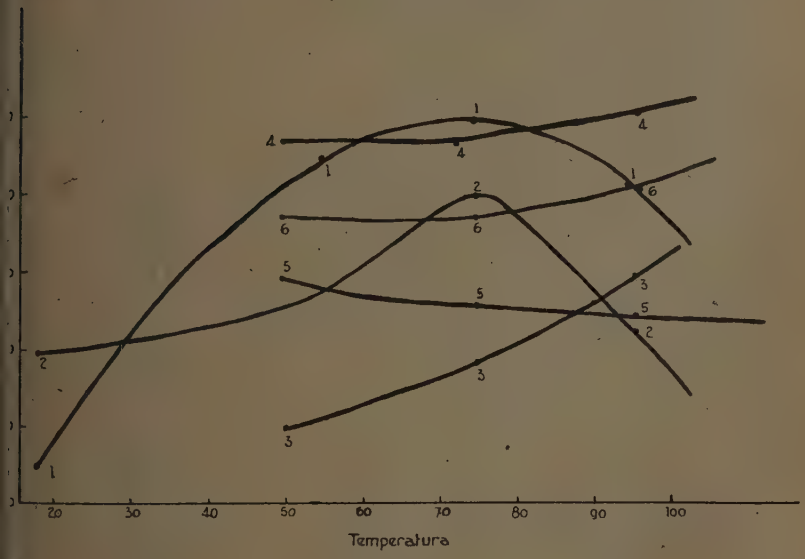
10. Las sales alcalinas de los ácidos oleico, esteárico y palmí tico no poseen «temperatura crítica» para su espumación, pudiendo por tanto, ser espumadas a cualquier temperatura.

11. El aumento de temperatura en la espumación de las sale sódicas del ácido oleico eleva el arrastre de dichas sales por la es puma, del 45 al 90 %, cuando se opera a 75° A partir de esta tem peratura, el arrastre es un poco menor (80 %). Con la sal sódic del ácido oleico, que por lo demás sigue una variación análoga la indicada para la sal potásica, no se llega a un arrastre tan efi ciente, pues el máximo alcanzado es el 80 % a 75° (véase la ta bla XIX y la gráfica 2).

TABLA XIX

Solución de	Arrastre %				
	18°	50°	55°	75°	95°
Oleato sódico (sol. neutra)	45,2		84,4	89,5	81,0
Oleato potásico »	59,8		67,5	80,0	62,5
Estearato sódico »		50,0		58,3	69,4
Estearato potásico »		86,9		86,9	90,3
Palmitato sódico »		68,7		66,6	64,6
Palmitato potásico »		77,2		76,9	80,8

12. La influencia de la temperatura en la espumación de las sales de los ácidos palmítico y esteárico, cuando se opera en solución neutra, es muy pequeña, ya que, a lo sumo, se produce un aumento en el arrastre del 20 % (caso del estearato sódico), como



Gráfica 2

1, Oleato sódico; 2, Oleato potásico; 3, Estearato sódico; 4, Estearato potásico; 5, Palmitato sódico; 6, Palmitato potásico

puede verse en la tabla anterior o en el gráfico 2. Esta es la razón por la cual parece recomendable efectuar siempre la espumación de

estas sales a una temperatura media de 55-60°, a la cual, las condiciones de trabajo son las más adecuadas.

13. Si se opera a 75°, parece posible forzar la concentración del oleato sódico (arrastre 90 %) en la espuma, en presencia de estearatos y palmitatos (arrastre 58-66 %), dadas las diferencias observadas en el arrastre de dichas sales. También parece posible utilizar la temperatura para separar el oleato sódico del potásico, si se opera a 55° o a 95°. Las sales del ácido palmítico sólo podrían ser separadas entre sí, trabajando a 95°, y las del ácido esteárico lo mejor a 50°.

14. El arrastre del oleato sódico por la espuma, se puede aumentar hasta el 90 %, si operando a pH >12 y a 18°, se agrega a la solución el 1 % de alcohol. En estas condiciones, el arrastre del oleato potásico baja al 65-70 %, lo cual se podría aprovechar para separar las dos sales del ácido oleico.

15. La adición del 1 % de alcohol a las soluciones neutras de las sales sódicas de los ácidos palmítico y esteárico, produce asimismo un aumento en el arrastre por la espuma, que llega hasta el 90 %. La cuantía de este arrastre es del mismo orden que la producida por una variación del pH al valor 8-9. En las sales potásicas de estos ácidos, el arrastre en presencia del 1 % de alcohol no llega más que al 75-78 %.

16. La espumación de las sales alcalinas de los ácidos esteárico, palmítico y oleico, en presencia del 1-2 % de ClNa o ClK, en solución neutra, produce un aumento en el arrastre de dichas sales por la espuma, que llega en ocasiones hasta el 85-90 % Tan sólo el palmitato potásico acusa una concentración un poco menor. Si el electrolito se añade a una solución de pH >12, el resultado es siempre perjudicial para la concentración de dichas sales en la espuma.

17. La adición de alcohol o de electrolitos a las soluciones de las sales alcalinas del ácido oleico, así como el desplazamiento del pH de las mismas a una región fuertemente alcalina, es siempre perjudicial para la espumación, si se opera a temperaturas elevadas (55-75°). En algunas ocasiones se puede llegar incluso a incapacitar a la solución para espumar, como ocurre con el oleato potásico a 75° y a pH >12. Como este fenómeno no se presenta en las correspondientes sales de los ácidos palmítico y esteárico, que aun en estas condiciones alcanzan un arrastre del 85-90 %, se podría utili-

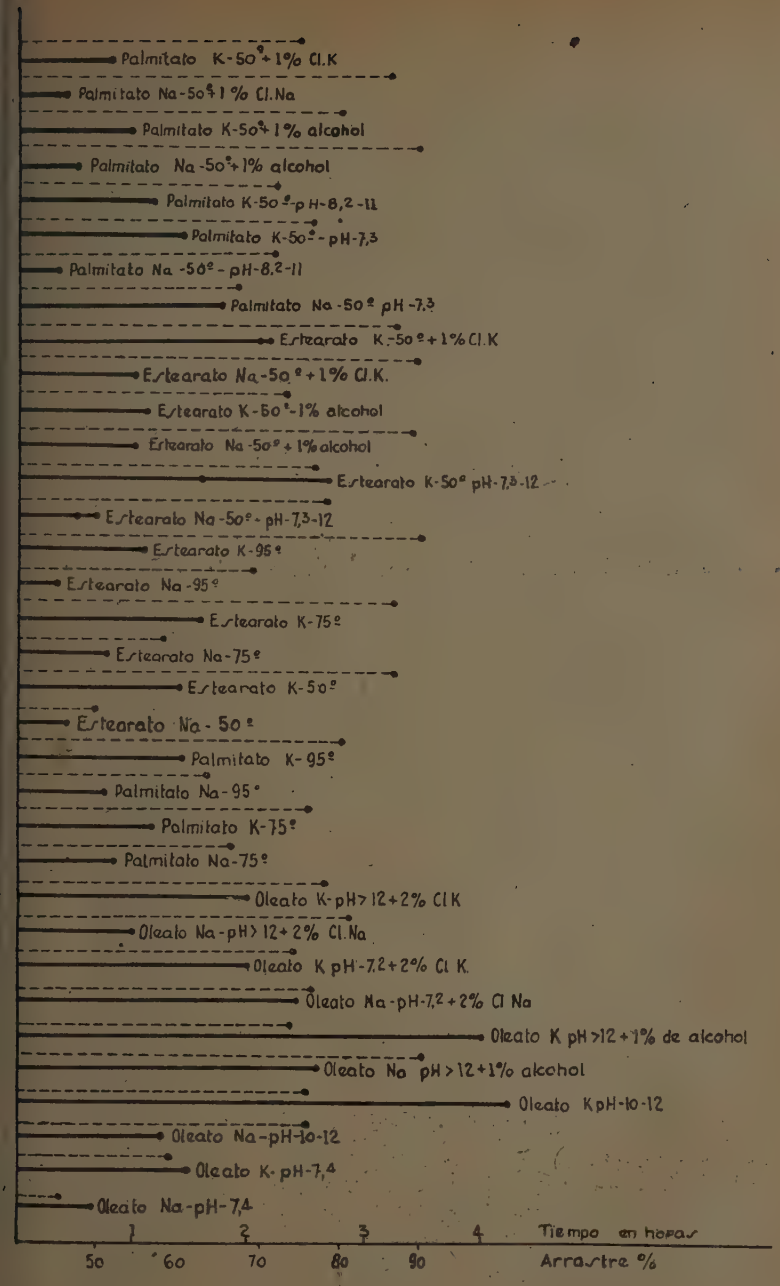
ar el aumento de la temperatura y la adición de las sustancias ndicadas, para lograr una separación efectiva del ácido oleico, de os ácidos palmítico y esteárico. Lo mejor sería operar con las sales otásicas correspondientes.

18. Cuando al hacer variar los distintos factores estudiados pH, adición de electrolitos o adición de alcohol), no se logra esta- lecer una diferencia de concentración en la espuma, de las sales e los distintos ácidos grasos que se desean separar, se podría uti- izar la diferencia en el tiempo de espumación, que en muchas oca- iones es muy notable. En la tabla que sigue, se consignan aquellos asos en los que, siendo análogas todas las condiciones de espuma- ión, se obtiene un arrastre de sustancia por la espuma de un valor lto, pero en tiempos radicalmente diferentes. Así se observa, por jemplo, entre las sales del ácido oleico, las cuales, operando a 18° y a pH 7,4, se arrastra la sal sódica, en un 45 %, en 40 minutos, nientras que la sal potásica tarda una hora y 15 minutos en arras- rarse el 59 %. Más notable aún es la diferencia ocurrida entre las ales sódicas y potásicas de los ácidos palmítico y esteárico (véase a tabla indicada).

Se puede decir, en general, que las sales sódicas se concentran ápidamente en la espuma (20-50 minutos), mientras que las potá- icas necesitan un tiempo más dilatado (1 hora 20 minutos). En el gráfico 3 se hace una representación del tiempo que tardan en espu- nar distintas sales en condiciones análogas (línea gruesa). Las ineas de puntos señaladas en este gráfico, corresponden al arrastre por ciento de sustancia, habido en cada caso.

Tabla XX

Solucion de	Tiempo de espumación	Arrastre %
Oleato sódico (pH 7,4)	40 m.	45,0
Oleato potásico (pH 7,4)	1 h. 30 m.	51,0
Oleato sódico (pH 10-12)	1 h. 15 m.	75-80,0
Oleato potásico (pH 10—12)	4 h. 15 m.	75-80,0
Oleato sódico (pH 12)+1 % alcohol	2 h. 35 m.	92
Oleato potásico (pH 12)+1 % alcohol ..	4 h.	75
Oleato sódico (pH 7,2)+2 % ClNa	2 h. 25 m.	78
Oleato potásico (pH 7,2)+2 % ClK	2 h.	75
Oleato sódico (pH 12)+2 % ClNa	1 h.	82
Oleato potásico (pH 12)+2 % ClK	2 h.	79
Palmitato sódico a 75° (pH 7,4)...	50 m.	67
Palmitato potásico a 75° (pH 7,4)	1 h. 10 m.	77
Palmitato sódico a 95° (pH 7,4)	45 m.	65
Palmitato potásico a 95° (pH 7,4)	1 h. 25 m.	80
Estearato sódico a 50° (pH 7,4)	25 m.	50
Estearato potásico a 50° (pH 7,4)	1 h. 25 m.	87
Estearato sódico a 75° (pH 7,4)	45 m.	58
Estearato potásico a 75° (pH 7,4)	1 h. 35 m.	87
Estearato sódico a 95° (pH 7,4)	20 m.	69
Estearato potásico a 95° (pH 7,4)	1 h. 5 m.	90
Estearato sódico a 60° (pH 7,3 —12)	30-40 m.	79
Estearato potásico a 60° (pH 7,3-12)... ...	1 h. 35 m.-2 h. 40 m.	77
Estearato sódico a 60°+1 % alcohol	1 h.	89
Estearato potásico a 60°+1 % alcohol ..	1 h. 10 m.	73
Estearato sódico a 60°+1 % ClNa	1 h.	89
Estearato potásico a 60°+1 % ClK	2 h. 10 m.	86
Palmitato sódico a 60° (pH 7,3)...	1 h. 45 m.	67
Palmitato sódico a 60° (pH 8,2 —11)...	20 m.	71
Palmitato potásico a 60° (pH 7,3)	1 h. 25 m.	76
Palmitato potásico a 60° (pH 8,2 —11) ...	1 h. 10 m.	71
Palmitato sódico a 60°+1 % alcohol	30 m.	89
Palmitato potásico a 60°+1 % alcohol ..	1 h.	79
Palmitato sódico a 60°+1 % ClNa	21 m.	85
Palmitato potásico a 60°+1 % ClK	50 m.	77


Palmitato K-50°+1% Cl.K
Palmitato Na-50°+1% Cl.Na
Palmitato K-50°+1% alcohol
Palmitato Na-50°+1% alcohol
Palmitato K-50°-pH-8,2-11
Palmitato K-50°-pH-7,3
Palmitato Na-50°-pH-8,2-11
Palmitato Na-50° pH-7,3
Estearato K-50°+1% Cl.K
Estearato Na-50°+1% Cl.K.
Estearato K-50°-1% alcohol
Estearato Na-50°+1% alcohol
Estearato K-50° pH-7,3-12
Estearato Na-50°-pH-7,3-12
Estearato K-95°
Estearato Na-95°
Estearato K-75°
Estearato Na-75°
Estearato K-50°
Estearato Na-50°
Palmitato K-95°
Palmitato Na-95°
Palmitato K-75°
Palmitato Na-75°
Oleato K-pH>12+2% Cl K
Oleato Na-pH>12+2% Cl.Na
Oleato K pH-7,2+2% Cl K
Oleato Na-pH-7,2+2% Cl Na
Oleato K pH>12+1% de alcohol
Oleato Na pH>12+1% alcohol
Oleato K pH-10-12
Oleato Na-pH-10-12
Oleato K-pH-7,4
Oleato Na-pH-7,4
1
2
3
4
Tiempo en horas
50
60
70
80
90
Arrastre %

Gráfica 8

De acuerdo con la diferencia del tiempo de espumación, que se observa en muchas sales al operar en análogas condiciones, es natural suponer que si la espumación se detiene a los 40 ó 50 minutos, se obtendrá una espuma más rica en el componente que se concentra con más rapidez. Esto permitiría separar distintos ácidos entre sí, e incluso llegar a la separación de las distintas sales de un mismo ácido. Si la espumación se lleva hasta su agotamiento, corresponde esperar que los distintos compuestos arrastrados se dispongan fraccionadamente en la espuma, colocándose a la cabeza aquellos cuyo tiempo de concentración es más corto.

Todos los extremos apuntados en este trabajo como posibles, para separar distintos ácidos grasos entre sí, se encuentran en estudio en esta Sección, y los resultados obtenidos serán objeto de una publicación posterior.

Santiago de Compostela, noviembre de 1947.

Instituto de Química Física «A. de Gregorio Rocasolano».
Sección de Química-Física Biológica.
Laboratorio de Físico-Química de la Facultad de Farmacia.

BIBLIOGRAFIA

(1) *E. Otero Aenlle.*—Estos ANALES, XLIII, 426, 869, 1947.

(2) *Perrin.*—Ann. der Phy., X, 160, 1918.

(3) *Abribat.*—Actualites scientifiques et industrielles, 932, I, 153, 1942.

(4) *Donnan y Potts.*—Kolloid. Zeit., 7, 208, 1910.

(5) *E. Otero Aenlle, R. Cadorniga Carro y S. Pomarez Boix.*—Investigaciones inéditas.

(6) *R. Berthet.*—Pharm. Act. Helv., 22, 1, 23, 1947.

(7) *Meyer, Schaefer y Terroine.*—Compt. Rendu de la Acad. Sc., 146, 484, 1908.

7. SOBRE LA REACCION DE LA O-DIANISIDINA CON EL TIOCIANATO CUPRICO Y SUS APLICACIONES ANALITICAS. II. APLICACIONES CUANTITATIVAS, *por* F. Buscarons *y* E. Loriente.

SUMMARY

Continuing the study on the analytical applications of o-dianasidine, gravimetric and colorimetric methods for the quantitative determination of copper are referred to. They are based on the reaction of cupric ion with this organic base, which reaction has been described in a previous paper.

The proposed colorimetric methods allow for the determination of Cu in concentrations as low as 1/1.000.000 and 1/2.000.000.

En vista de la elevada sensibilidad de la reacción de la o-dianisidina con el tiocianato cúprico, de la que dimos cuenta en un trabajo precedente publicado en esta misma revista indicando sus aplicaciones cualitativas (1) y de la gran insolubilidad del precipitado formado, hemos estudiado las posibilidades que ofrecía para la determinación cuantitativa del ión cúprico.

Las determinaciones que hemos hecho por gravimetría nos han indicado, tal como se expone en la parte experimental, que dada la inevitable aunque leve impurificación del precipitado (principalmente por adsorción de o-dianisidina) no es viable la pesada directa del complejo, por lo cual hay que renunciar a la ventaja que hubiera representado disponer de un factor de cálculo tan favorable como el que se obtendría pesando un compuesto que, en un tan elevado peso molecular, contiene un tanto por ciento de cobre relativamente pequeño.

Ha resultado perfecta en cambio la gravimetría pesando óxido cúprico, previa calcinación del precipitado, resultando un nuevo método que ofrece notables ventajas frente a otros que también pesan óxido cúprico, y que da resultados correctos.

Sobre la base de la intensa coloración azul-verdosa que, exenta de precipitación, se produce a partir de concentraciones en Cu de 1/300.000, hemos estudiado la determinación colorimétrica de pequeñísimas cantidades de este elemento, ya que en los ensayos pre-

vios habíamos observado que esta coloración parecía ser bastante proporcional a la cantidad de dicho metal existente en la solución.

El resultado ha sido un método que, siguiendo la técnica colorimétrica corriente, y empleando como coloide protector goma arábiga, o mejor, alcohol, para evitar la floculación del precipitado, proporcionó resultados suficientemente precisos, pues se cumple la ley de Beer entre las concentraciones de 2 a 8 mg. por litro.

(La determinación de Cu en materiales biológicos mediante la colorimetría con o-dianisidina y una técnica apropiada ha sido estudiada por uno de nosotros (2).)

Otra de las aplicaciones cuantitativas de que damos cuenta es la determinación de pequeñísimas cantidades de Cu (de 1/1.000.000 a 1/2.000.000) por el procedimiento de volumetría colorimétrica.

Tanto las determinaciones gravimétricas como las colorimétricas propuestas tienen la ventaja resultante de la absoluta especificidad de la reacción, lo que, en general, permite la determinación del Cu sin ningún tratamiento previo, toda vez que la única interferencia posible es fácil de eliminar por ser la originada por la presencia de sustancias oxidantes y que la presencia de otros iones no afecta notablemente a la sensibilidad de la reacción si ésta se practica tal como se indica para dichos casos en el trabajo precedente ya citado (1).

PARTE EXPERIMENTAL

DETERMINACION GRAVIMETRICA

Preparación de la solución tipo.—Primeramente se ha preparado una solución de cloruro cúprico cuya concentración en cobre fuese conocida con exactitud. Para esto se tomó una lámina de cobre puro electrolítico y se pesaron 5,6355 grs. que se disolvieron en ácido clorhídrico conteniendo algo de nítrico hasta disolución completa. Se evaporó a sequedad, sobre placa caliente, con objeto de eliminar el exceso de ácido clorhídrico para que la solución, una vez preparada, fuera prácticamente neutra, condición indispensable para que la precipitación del cobre por este método pueda ser llevada a efecto de una manera irreprochable. Se disolvió el residuo en agua destilada y se completó el volumen hasta 1.000 c. c.

Con objeto de comprobar la concentración en cobre de la solución anteriormente preparada se verificaron, tomando 20 c. c. cada vez, cuatro electroanálisis siguiendo el método normal en medio ácido en presencia de sulfúrico y

nítrico, obteniendo como valor medio el de 5,6353, valor que tomamos como bueno.

Preparación del reactivo o-dianisidina.—La preparación del reactivo con fines cuantitativos, la verificamos tomando 2 grs. de o-dianisidina pura, agregándoles 5 c. c. de ácido acético concentrado en 5 de agua, agitando fuertemente y calentando suavemente con objeto de favorecer la disolución de la o-dianisidina. Pasados 10 minutos, se le agrega agua destilada hasta completar 250 c. c. Como probablemente algo de la o-dianisidina habrá quedado sin disolver, se filtra. Empleamos como reactivo el líquido filtrado, que queda muy ligeramente coloreado y transparente.

Técnica de la determinación.—Con objeto de comprobar la viabilidad del método y las mejores condiciones de precipitación, floculación, filtración, desecación e incineración, se hicieron varias series de ensayos modificando las condiciones con objeto de establecer las óptimas.

Fruto de estos ensayos, cuya descripción se omite, ha sido la siguiente técnica:

Se toma 10 c. c. de la solución matriz de cobre, se diluyen hasta 100 c. c. aproximadamente y se calienta hasta 70°. Se le agregan seguidamente 10 c. c. de sulfocianuro al 10 % y después, lentamente y agitando, 70 c. c. del reactivo, también calentando a 70°. Operando de esta manera al principio no aparece o aparece muy poco precipitado de un color verde negruzco; dejando el vaso de precipitados que se enfríe lentamente o bien enfriando rápidamente introduciéndolo en agua caliente, poco a poco, y según se va enfriando, aumenta la cantidad de precipitado. Se filtra, lavándolo con agua destilada conteniendo unas gotas de o-dianisidina y de sulfocianuro amónico, y se deseca con cuidado a baja temperatura en estufa a 60° ya que si la temperatura es mayor y dada la cantidad de agua retenida por él, fácilmente se disuelve en dicha agua a temperaturas elevadas escurriendo por el vástago del embudo, por lo cual es más recomendable verificar dicha desecación previa en el mismo crisol en que se va a verificar la incineración, pudiendo de esta forma verificarla a la temperatura ordinaria de 100-110°. Una vez seco el precipitado se lleva a la mufla y se procura quemar la mayor parte de papel y precipitado a la temperatura lo más baja posible con abundante exceso de aire. Una vez quemado el papel y precipitado se eleva la temperatura de la mufla a unos 900° con objeto de quemar completamente el residuo carbonoso y que todo el cobre pase a CuO. Se pesa el crisol y por diferencia se sabe la cantidad de CuO, y por tanto la cantidad de cobre contenido en el problema.

Por los resultados expuestos a continuación puede verse que la precipitación del cobre es correcta. El precipitado es poco voluminoso, fácil de filtrar y se deseca rápidamente.

C. C. de solución	Cu O encontrado	Cu encontrado	Cu puesto	Diferencia	Diferencia %
10	0,0705	0,0563	0,0564	—0,0001	—0,2
10	0,0705	0,0563	»	—0,0001	—0,2
10	0,0705	0,0563	»	—0,0001	—0,2
10	0,0704	0,0562	»	—0,0002	—0,4
10	0,0706	0,0564	»	±0,0000	±0,0
20	0,1411	0,1127	0,1128	—0,0001	—0,09
20	0,1409	0,1125	»	—0,0003	—0,27
20	0,1412	0,1128	»	±0,0000	±0,00
20	0,1414	0,1130	»	+0,0002	+0,18

Con objeto de ver la influencia del pH sobre la integridad de la precipitación también se verificaron otra serie de ensayos modificando dicho factor, pudiendo comprobarse que cuando la acidez es un poco elevada(pH menor de 5) así como cuando es muy baja (pH mayor de 7), los resultados son por defecto debido a la parcial solubilidad del precipitado en estos medios; por tanto, la acidez óptima, que es en la que se han verificado los ensayos anteriores, está comprendida entre 5 y 6.

DETERMINACION COLORIMETRICA

Preparación de la solución tipo.—Se han preparado una serie de soluciones partiendo de una solución matriz de nitrato de sobre comprobada por electrogravimetría y cuya riqueza en dicho metal resultó ser de 0,0999 grs. litros. La serie de soluciones que se preparó fué la siguiente:

N.° del matraz	C. C. solución $(NO_3)_2$ Cu 0,1 % en Cu	Cu en mgr/litro de la solución preparada
1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	4
5	5	5
6	6	6
7	7	7
8	8	8
9	9	9

Estas cantidades fueron agregadas a matraces de 100 c. c. y enrasados.

Técnica operatoria.—Dos han sido las técnicas que después de los inevitables tanteos han dado mejores resultados.

La primera de ellas emplea como coloide protector la goma arábiga con objeto de que, con el tiempo, no flocule el coloide azul formado por el complejo cobre-o-dianisidina-sulfocianuro, y de esta manera poder verificar cómodamente las colorimetrías sobre todo en las soluciones más concentradas.

La segunda emplea alcohol, que ejerce una acción disolvente sobre el coloide y permite verificar la colorimetría, si bien hace que el color vire al amarillo.

En el primer caso, la técnica operatoria es la siguiente: Se toman 100 c. c. de la solución problema, se le agregan 10 c. c. de solución de goma arábiga perfectamente filtrada, 1 c. c. del reactivo o-dianisidina y 5 c. c. de sulfocianuro amónico.

Aparece una coloración azul verdosa bastante estable que puede compararse perfectamente con una solución tipo preparada de esta forma.

Con objeto de comprobar la ley de Beer (proporcionalidad entre la concentración e intensidad de coloración) y operando conforme a la técnica señalada, obtuvimos, tomando la solución número 5 como término de comparación y empleando un colorímetro corriente de inmersión, los siguientes valores:

TABLA I

Col. comparadas	Lecturas		$\frac{E}{E'}$ media	$C' = \frac{E}{E'} C$ mgrs/lit.	C. Calcul. mgr.	Dif.	Dif. %
5	10	16,5	0,29	1,45	1	+0,45	+45
1	40	50,17					
5	9,5	8	0,4	2,00	2,00	±0	∓ 0,0
2	23,8	20					
5	10	20	0,58	2,90	3,00	—0,1	— 3,3
3	17	35					
5	10	20	0,7	3,5	4,00	—0,5	—12,5
4	14	28					
5	20	40	1,3	6,5	6,00	+0,5	+ 8
6	15	29					
5	40	30	1,7	8,5	7,00	+1,5	+21
7	22,4	17,8					
5	40	50	1,9	9,5	8,00	+1,5	+20
8	21	26					
5	40	—	3,1	15,5	9,00	+6,5	+73
9	12,8	—					

En el segundo caso, la técnica seguida ha sido:

Agregando a la solución problema un 20 % de alcohol, 1 c. c. de o-dianis dina y 5 c. c. de sulfocianuro amónico en este orden. De esta forma el colo azulado que se forma al añadir el sulfocianuro desaparece rápidamente tran formándose en un color amarillento que se puede comparar bastante bien a cabo de unos treinta minutos. Esto ocurre en las soluciones que contiene desde 1 a 6 mlgs. por litro; en las que hay mayor cantidad el color vira haci el amarillo, pero queda con un tono verdoso y difícil de comparar con la solu ción 5 que hemos empleado como patrón.

Los resultados obtenidos operando de esta forma últimamente descrita s detallan en la tabla siguiente:

TABLA II

Sol. comparada	Lecturas		$\frac{E}{E'}$	$C' = \frac{E}{E'} C$	C. calcul. mlgrs/l.	Dif.	Dif. %
5	4,6	9,6	0,23	1,15	1,00	0,15	+15
1	19,8	39,5					
2	35,8	47	0,41	2,05	2,00	0,05	+ 2,5
5	14,5	20					
3	30	38,4	0,65	3,25	3	0,25	+ 8
5	20	25					
4	12,4	24	0,81	4,05	4	0,05	+ 1
5	10	20					
6	20	30,4	1,15	5,75	6	0,25	— 4,1
5	22,6	25,9					
7	30,6	18	1,39	6,95	7	0,05	— 0,7
5	43	25					
8	15,8	31	1,75	8,75	8	0,75	+ 9
5	27,5	54,8					
9	12,6	24	2,7	13,15	9	4,5	+50
5	34	68					

De estas determinaciones hemos construído las gráficas que tanto en el caso de la goma como del alcohol, resultan, muy aproximadamente, una recta

ntre concentración de 2 a 8 mlgrs. por litro, siendo más ventajosa la deter-minación con alcohol, pues los errores medios son generalmente algo menores se suprime la turbidez que siempre comunica al líquido problema el agregar a solución de goma que neutraliza la aparente conveniencia de este último de ejar soluciones coloreadas de azul.

VOLUMETRIA COLORIMETRICA

También se pueden determinar pequeñísimas cantidades de Cu del orden e 1/1.000.000 a 1/2.000.000 por el procedimiento de volumetría colorimétrica. El método que hemos seguido es el siguiente: Se toman dos matraces aforados e 100 c. c. lo más iguales posibles en cuanto a forma y color; en uno de ellos e pone el líquido problema y se le agrega 1 c. c. de solución de reactivo o-dia. En otro matraz se le agrega agua bidestilada dejando como unos 15-20 c. c. in llenar y se le agrega 1 c. c. de o-dia. Una vez hecho esto, agregamos a stos matraces 2 c. c. de solución de $SCNNH_4$ al 10 %.

En el matraz problema aparecerá la coloración característica. Se enrasa ste último. Sobre el matraz que tenía el agua destilada $SCNNH_4$ y o-dia se a agregando lentamente con bureta solución de sal de Cu que contiene ,10.00 de Cu. Operando con buena luz y sobre fondo blanco se pueden com-arar perfectamente las coloraciones de los dos matraces y agregando lenta-hente la solución valorada de cobre hasta que la coloración de los dos matraces ea la misma.

Un cálculo sencillo, corriente en cualquier volumetría, nos da la cantidad e cobre del problema.

En estas concentraciones tan pequeñas, conviene esperar unos 5 minutos y omparar el problema con agua bidestilada con reactivos. De esta forma se econoce claramente Cu en las concentraciones indicadas. También hay que ner en cuenta que a estas débiles concentraciones hay que operar con reacti-os recristalizados en agua bidestilada que es la que también se usará cuando ea necesario. También hay que evitar el uso de aparatos de cobre (baños ma-ía, mecheros, etc.), ya que el cobre puede pasar a la atmósfera en forma de u-carbonilo (3) o de halogenuros que falsearían el resultado.

ESCALA COLORIMETRICA

Otro procedimiento que también se ha ensayado para la determinación olorimétrica del cobre, ha sido el de la clásica escala colorimétrica.

Para esto hemos hecho uso de una serie de soluciones que contenían de a 9 mlgrs./l. de cobre estabilizando el coloide con 10 c. c. % de solución de oma arábiga al 3 % y 1 c. c. de o-dianisidina y 2 c. c. de $SCNNH_4$ agrega-os precisamente en este orden (se entiende que la cantidad de o-dia y SCN stán expresadas para 100 c. c. de líquido problema total).

Una vez obtenida esta escala colorimétrica, para determinar la cantidad de bre de un problema, operamos de la siguiente manera:

Tomamos 25 c. c. de la solución problema que debe tener como máximo 3,6 y como mínimo 0,1 mlgrs. de Cu en los 25 c. c.; se le agregan los mismos reactivos que a la solución tipo y en el mismo orden y se compara con ellas. Este procedimiento ha dado muy buen resultado dentro de los errores inherentes al método y a la escala empleada.

Observaciones.—Las coloraciones azules obtenidas en todos estos procedimientos no son muy estables, por lo que conviene verificar las determinaciones rápidamente especialmente hasta ,6 mlgrs./l. en que la solución tiene tendencia a pasar con el tiempo a una coloración más o menos amarillenta.

CONCLUSIONES

Se han estudiado las aplicaciones de la o-diasidina a la determinación cuantitativa del cobre.

Se propone un método de determinación gravimétrica y dos de determinación colorimétrica; uno siguiendo la técnica de colorimetría corriente y otro mediante volumetría colorimétrica.

Se da cuenta de los resultados obtenidos.

Instituto «Alonso Barba». Sección de Química Analítica. Laboratorios de las Facultades de Ciencias de Barcelona y Valladolid.

BIBLIOGRAFIA

(1) *F. Buscarons y E. Loriente.*—Estos ANALES, 1179 (1947)

(2) *E. Loriente y J. Casas.*—Nature, 5 April 1947.

(3) *Bertrand.*—C. r. Acol. des Sc., 177, 997 (1923).

18. CONJUGACION DE UN DOBLE ENLACE OLEFINICO CON UN NUCLEO AROMATICO. XV. LA «ADICION SUSTITUYENTE» EN LOS DERIVADOS DE ALILBENCENO, *por* M. Lora Tamayo y M.ª del Carmen Larraz.

SUMMARY

As a possible confirmation of the structure which we have attributed to the 1:2 adducts of the propenylbenzene derivates and maleic anhydride in which we admitted the joint participation of Alder's substituting addition and Diels' condensation, we have studied the course of the first named reaction in the alylic derivates, safrol, stragol and eugenol. In the first two we are verified that the addition follows the course observed by Alder in diallyl and allylbenzene, preducted and explained by one of us, with migration of the double bond to a position in conjugation with the nucleus.

Such addition products should, in principle, condensate with one more mole of maleic anhydride to form aducts in a 1:2 relation.

We have thus obtained the methylene-dioxi-(-γ-phenyylallyl)-succinic acid anhydride (m. p. 245°-247° C) and that of p-metoxi-(γ-phenyl-allyl)-succinic acid in a not altogether pure state. The first named leads, with a new portion of maleic anhydride under the conditions of Diels' condensation to a 1:2 adduct (m. p. 290-292° C). The second leads to a polymer which reaches 380° C without melting.

Under the same conditions eugenol is esterified (m. p. of the ester=295°) and methyleugenol does not react.

Para interpretar la estructura de los aductos 1:2 de orto y para-metoxipropenilbenceno con anhídrido maleico, obtenidos por uno de nosotros con otros colaboradores (1), hemos hecho intervenir, en concurrencia con el mecanismo propio de la condensación de Diels, el proceso de «adición sustituyente» sistematizado en su estudio por Alder (2), e interpretado y discutido por Lora (3) de acuerdo con el concepto de hiperconjugación.

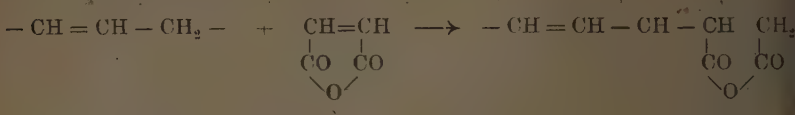
---

(1) *M. Lora y varios.*—Anal. Fís. y Quím., años 1943, 1944 y 1945.

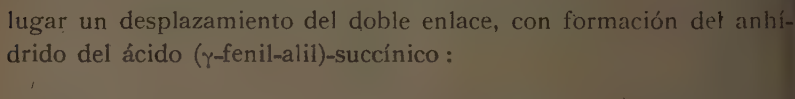
(2) Ber. *76*, 27, 1943.

(3) *M. Lora.*—Discurso de ingreso en la Real Acad. de Ciencias, 1948.—Revista de la Real Academia de Ciencias, *39*, 185, 1945.

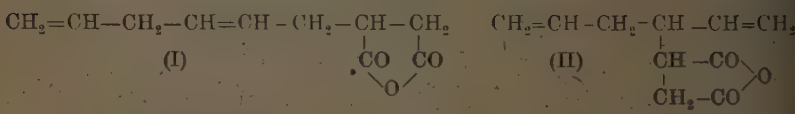
La adición sustituyente transcurre en la mayoría de los casos, según el esquema:



pero ya Alder advierte que en el caso del alilbenceno, en vez de adicionarse el anhídrido maleico al átomo de carbono en α, tiene lugar un desplazamiento del doble enlace, con formación del anhídrido del ácido (γ-fenil-alil)-succínico:



También la adición al dialilo ocurre con cambio del doble enlace, obteniéndose (I) en vez de (II):

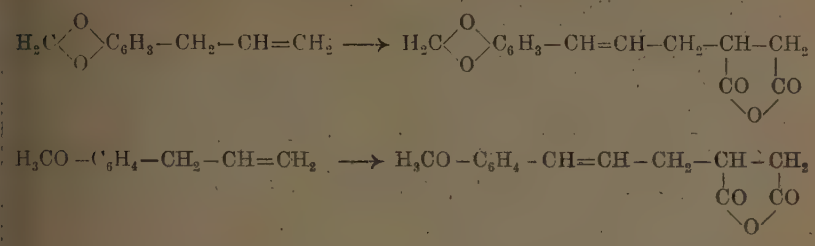


Como en otro lugar ha razonado Lora (loc. cit.), los casos señalados no suponen un curso anormal de la adición, ya que ésta se regiría por un mecanismo atribuíble a efectos hiperconjugativos en su origen (disociación protónica inicial) y en su curso y resultados, condicionados éstos a la máxima energía de resonancia total (normal e hiperconjugativa) en el compuesto final.

De acuerdo con todo ello, y por convenir a nuestro objetivo de confirmar las estructuras supuestas, hemos investigado el comportamiento de las alil combinaciones isómeras del anetol, isosafrol e isoeugenol, suponiendo que también en ellas habría de verificarse el mismo tipo de adición con corrimiento, encontrado por Alder en el alilbenceno. Si ésta se realizaba en la forma supuesta, quedaría al final una conjugación que podría adicionar en 1,4, siendo de interés para el problema de estructurà de los aductos 1:2 comparar en tal caso el compuesto obtenido con estos aductos reseñados anteriormente.

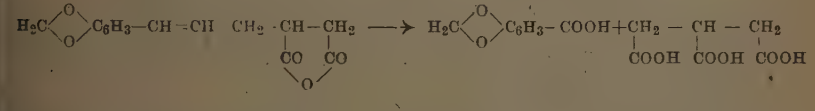
En las condiciones descritas por Alder hemos comprobado que

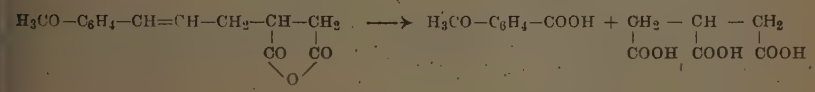
se condensan el safrol y estragol, mediante un mecanismo de adición sustituyente con corrimiento del doble enlace:



Los productos obtenidos eran muy impuros y estaban parcialmente resinificados. Fué preciso someterlos a un tratamiento repetido de disolución en acetato de etilo y precipitación subsiguiente por alcohol para conseguir su purificación parcial. En el caso del estragol los resultados obtenidos en los análisis (metoxilo y combustión) fueron bajos, como correspondía a una sustancia muy impura. En el safrol, sin embargo, se llegó a obtener un producto que fundía a 257° cuyos análisis arrojaban cifras correspondientes a las teóricas para una condensación de mol a mol.

La posición del doble enlace fué comprobada en ambos casos mediante la oxidación permangánica, en frío, de los productos obtenidos. Se obtuvieron los ácidos piperonílico y tricarbalílico en el del safrol y anísico en el del estragol:





Estos productos resultantes de la adición sustituyente del anhídrido maleico con safrol y estragol, fueron tratados con nueva porción de anhídrido maleico en las condiciones propias de la condensación de Diels. El safrol dió un producto de condensación, cuyos análisis demostraban corresponder a la fórmula $C_{18}H_{14}O_8$, que supondría un mol de safrol por dos de anhídrido maleico. Deshidrogenado con tetracetato de plomo (4) se obtiene, en muy pequeña

(4) *Criegee.*—Ann. *471*, 263, 1920.

cantidad no aprovechable para ulterior estudio, un producto amarillo cristalizado, semejante al obtenido por Lora y D'Ocon (5) en la deshidrogenación del producto 1:2 anetol-maleico. Tal relación 1:2 no se ha definido anteriormente en los aductos de isosafrol y cabe pensar, por su origen, en una estructura deducida de combinarse la adición sustituyente con la condensación de Diels. No se han logrado espectros de absorción comparables con los aductos 1:2 conocidos y no es posible hasta ahora precisar la coincidencia de constitución.

En el tratamiento del producto de adición 1:1 estragol-anhídrido maleico con nueva cantidad de anhídrido maleico, se consiguió aislar, en muy pequeña proporción, un producto blanco de punto de fusión elevado, al parecer de carácter polímero.

Parecía lógico suponer que el eugenol, con estructura de alilbenceno sustituído, siguiera un comportamiento análogo al del estragol y safrol.

Se intentó su reacción con anhídrido maleico en las mismas condiciones utilizadas en las otras experiencias. El resultado era un polvo amarillo pálido que se separaba fácilmente de la resina formada por tratamiento por alcohol.

Recristalizado de tolueno, dió una cifra baja en la determinación del metoxilo y valores de combustión muy aproximados al teórico, para un mol de eugenol y un mol de anhídrido maleico, pero seguramente en unión de ester.

Con el fin de definir éste cuantitativamente, se procedió a la saponificación del producto de condensación puro. El valor hallado era, sin embargo, inferior al teórico. Pensamos en una influencia estérica del grupo $—OCH_3$ sobre el agrupamiento ester, que limitase la saponificación, y preparamos el acetato de guayacol para operar en análogas condiciones, por darse en él el mismo orden de sustitución.

El valor hallado como consecuencia de una experiencia cuantitativa de saponificación es también inferior al teórico, confirmando así nuestra predicción.

Para evitar la formación del ester y estudiar limpiamente el efecto del anhídrido maleico, se bloqueó el grupo fenólico por metilación. El metileugenol formado se trató con anhídrido maleico: en tres experiencias realizadas en tubo cerrado a 120-140° (tempera-

(5) Anal. Fís. y Quím., *42*, 809, 1946.

ura necesaria en el caso del estragol y en el del safrol) no hubo ondensación. Por destilación al vacío, se recuperaron los produc-os de partida.

PARTE EXPERIMENTAL

Condensación del safrol con anhídrido maleico.—a) 10 gr. de safrol, 5,6 gr. le anhídrido maleico y 6 c. c. de xilol se introdujeron en tubo Carius y se alentó éste en autoclave durante dieciocho horas a 170° y 25-30 atm. de resión. Se forma en el fondo del tubo una masa resinosa sólida de color ardo claro, que pulverizada dió un punto de fusión de 80°. Era insoluble en lcohol y cloroformo, pero se disolvía en acetato de etilo. De esta última diso-ución precipita al añadir alcohol. El precipitado era amarillento y floculoso retenía, al formarse, bastante resina; p. f.: 105°.

Se repitió el tratamiento por acetato de etilo y precipitación subsiguiente or alcohol, lográndose un producto de punto de fusión 133-136°. Repitiéndolo uevamente, el punto de fusión alcanzó a 162-170°.

Los dos primeros productos, el inicial de punto de fusión 80° y el de punto le fusión 105°, se disolvieron en ácido acético glacial, siendo precipitados des-ués de la disolución con agua.

Separados los productos formados por filtración, dieron de punto de fusión 30° y 150-160°, respectivamente.

El producto de punto de fusión 105°, fué disuelto en sosa diluída y precipi-ado después de la solución mediante ácido clorhídrico concentrado. El p. f. lel producto precipitado fué de 160-170°, no puro.

El residuo del tubo se sometió a destilación fraccionada.

I. ... ... y 40°/8 mm., xilol
H. ... ... y 95°/8 mm., safrol

b) Para disminuir la proporción de resina que dificulta la purificación se nantuvo la temperatura durante la reacción entre 120-140°. El producto for-nado era del mismo aspecto que el de las experiencias anteriores, pero pulve-izado, disuelto en acetato de etilo y precipitado por alcohol, dió un producto le PF=195-200°. Repitiendo este tratamiento, el punto de fusión del producto formado fué de 245-247°. Aun, de tolueno recristaliza con un punto de fusión le 257°.

Análisis: 0,172 gr. sust; 0,404 gr. CO_2; 0,0656 gr. H_2O.

Calculado para $C_{14}H_{12}O_5$ (1 mol. de safrol+1 mol. de a. maleico): C. 64,61; H. 4,6.—Encontrado: C. 64,6; H. 4,27.

Oxidación permangánica del producto obtenido (6).—En un matraz con dis-positivo de agitación mecánica, se dispusieron 3 gr. de sustancia, 6,66 gr. de

(6) *Meyer.*—«Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verhsidun-gen», 1938, pág. 292.

carbonato sódico y 100 c. c. de agua. Agitando siempre fueron añadiéndose hasta decoloración, porciones sucesivas de disolución de permanganato potásico al 3 %. Cuando la oxidación ha terminado, la nueva porción de permanganato potásico añadida permanece sin decolorar y para destruir el exceso se emplea alcohol metílico. Filtrado el líquido y acidulado al rojo Congo, fué concentrado después hasta 100 c. c. Se volvió a filtrar y se extrajo la parte sólida por éter. Evaporado éste, dejó un residuo sólido, blanco, de punto de fusión 216-218°. Se caracterizó como *ácido piperonílico.*

El líquido filtrado se extrajo por éter y no dejó residuo. La parte acuosa fué evaporada a sequedad y extraída con éter en un Soxhlet. Por evaporación del disolvente se obtuvo un residuo que precipitó con acetato de plomo. Otra parte de él se recristalizó de acetonitrilo. P. f. 155-160° con descomposición aparente, caracterizándose como *ácido tricarbalílico.*

Condensación del producto de adición safrol-maleico con anhídrido maleico. Siguiendo la técnica de Lora e Infiesta (7), se introdujeron en un matraz con refrigerante de reflujo 0,48 gr. del producto de punto de fusión=257°, 0,36 gr. de anhídrido maleico y 0,05 gr. de hidroquinona. Se añadieron 5 c. c. de tolueno Schering y se calentó a reflujo durante tres horas. Al cabo de este tiempo de calefacción se había formado en la parte superior del matraz, en la zona de contacto con el líquido, un producto blanco. Se filtró el líquido en caliente y la parte sólida del matraz se arrastró al filtro. Se lavó con alcohol en caliente, resultando después de seco un polvo blanco: p. f., 265°.

Análisis: 0,1541 gr. sust.; 0,3418 gr. CO_2; 0,0588 gr. H_2O.

Calculado por $C_{18}H_{14}O_8$ (1 mol. de safrol+2 moles de anhídrido maleico). C. 60,33; H. 3,91.—Encontrado: C. 60,9; H. 4,1.

Al enfriar el líquido, se separan cristales del compuesto de adición 1 : 1 en exceso. Punto de fusión, 257°.

Tratamiento del producto de condensación safrol-anhídrido maleico 1 : 2 con tetracetato de plomo.—El producto de partida utilizado en esta oxidación era de aspecto cristalino y fundía a 265°.

Se partió de 0,14 grs. de producto, añadiéndose 75 c. c. de ácido acético sin conseguirse la completa disolución de aquél. Se añadió la cantidad correspondiente a doble mol. de tetracetato de plomo y se calentó durante ocho horas a 80°. Después de este tiempo de calefacción se decantó el líquido, quedando en la parte inferior un producto sólido. Se destiló el ácido acético al vacío, el residuo fué extraído repetidas veces por éter. Los extractos etéreos fueron secados con sulfato sódico anhidro. Por destilación del éter quedó un residuo amarillo, algo resinoso, que fué secado en la estufa a 100° durante dos horas y se recristalizaba de ácido acético, pero en muy pequeña cantidad. No se consiguió determinar bien su punto de fusión, porque se ennegrecía completamente a baja temperatura; sin embargo, podía apreciarse que a 255° se reducía algo de volumen y que a 275° estaba completamente fundido.

(7) ANAL. FÍS. Y QUÍM., *39*, 641, 1943.

Condensación estragol-anhídrido maleico. Obtención de estragol.—Se siguieron dos caminos: 1. Mediante la reacción del ioduro de p-metoxifenilmagnesio con el ioduro de alilo.

2. A partir de una esencia de anís separándolo del anetol por acetato mercúrico.

a) *Preparación del p-iodoanisol* (8).—A una solución formada por 50,8 grs. de iodo en 150 grs. de alcohol, se le adiciona otra solución alcohólica constituída por 10,8 grs. de anisol y 21,6 grs. de óxido mercúrico rojo en 50 grs. de alcohol. La mezcla de estas dos soluciones se agita fuertemente, no haciéndose manifiesta la decoloración hasta después de muchos días. La reacción se acaba añadiendo 16,2 grs. más de óxido mercúrico. Se filtra y se precipita el líquido con abundante agua. El iodoanisol formado se filtra y deja escurrir bien en un Buckner. Se lava con una solución de ioduro potásico.

Algunas veces, según el óxido mercúrico empleado, fué preciso arrastrar el iodoanisol con vapor de agua y después separarlo por filtración. El producto obtenido se recristaliza de alcohol, obteniéndose unas agujas fusibles a 51°. Rendimiento obtenido: 70 %.

b) *Reacción del ioduro de p-metoxifenilmagnesio con ioduro de alilo* (9). En un matraz de tres bocas limpio y seco, con dispositivo de agitación mecánica, refrigerante de bolas y embudo de llave, se colocan 2,3 grs. de magnesio en virutas, limpio y seco, y una escama de iodo. Se añaden 100 c. c. de éter anhidro y se agita. Por otra parte, se disuelven 23 grs. de p-iodoanisol en 50 c. c. de éter anhidro, vertiendo esta solución en el embudo de llave, del cual se deja caer gota a gota sobre el magnesio, agitando constantemente y manteniendo el calor del baño maría durante toda la reacción. Después de terminada ésta, se calienta a reflujo una hora más. El magnesiano formado se condensa con 17 grs. de ioduro de alilio disueltos en 50 c. c. de éter anhidro que se colocan en el embudo de decantación y se dejan caer poco a poco, sobre aquél. Terminada la reacción se enfría con hielo. Se añade también hielo, se acidula y decanta la capa etérea, lavando el residuo con éter. La solución etérea se seca con cloruro cálcico y se destila el estragol a presión reducida. Punto de ebullición, 140°/20 mm. Rendimiento, 25. %.

Obtención de estragol de una esencia de anís (10).—30 grs. de la fracción que destila a presión normal entre 220 a 240°, fueron disueltos en 170 c. c. de éter. Esta solución fué tratada durante una hora, mediante agitación, con una solución de acetato mercúrico, formada por 32,5 grs. de sal anhidra y 132 c. c. de agua. Se dejó después el frasco bien tapado en reposo durante veinticuatro horas. Al cabo de este tiempo se separaron tres capas: una superior, etérea; una intermedia, blanca, con acetato mercúrico en suspensión, y otra acuosa.

---

(8) Bull. (3), *25*, 819.
(9) Am. Soc., *51*, 1.576, 1929.
(10) Ber., *42*, 1.502, 1909.

Se decantó y filtró la capa etérea y el resto se lavó con éter, reuniéndose todos los extractos etéreos. Se lavaron con disolución de carbonato sódico y se secaron con cloruro cálcico. Por eliminación del éter, se obtuvo anetol.

La parte acuosa, que contenía en suspensión la combinación acetomercúrica del estragol, fué calentada en baño maría para expulsar el éter disuelto, apareciendo una sustancia blanca. Después fueron añadidos 30 grs. de hidróxido sódico en trozos, 35 grs. de granalla de cinc y cinc en polvo. El conjunto se calentó durante ocho horas a 80°, agitando de vez en cuando. El estragol se destiló a presión reducida: se obtuvieron dos gramos.

Condensación estragol-anhídrido maleico.—Esta condensación se realizó en el autoclave, en tubo cerrado, a 150-170°, empleando 6 gr. de estragol, 3,9 gr. de anhídrido maleico y 4 gr. de xilol, que corresponden a un mol de estragol por mol de anhídrido maleico. El tiempo de calefacción fué de veinticuatro horas. Al cabo de él se formó en la parte inferior del tubo una masa sólida oscura de aspecto resinoso. Fué separada de la parte líquida, la cual, por destilación al vacío, dió xilol y una pequeña cantidad de estragol. La resina sólida, pulverizada, daba un polvo amarillo que fundía a 70-75°. Por disolución de este producto en acetato de etilo y precipitación por alcohol, el punto de fusión del producto formado era de 120-130°. Repitiendo nuevamente este tratamiento se obtuvo un producto, en pequeña cantidad, que fundía a 185-195°; pero conteniendo aún resina. No logramos obtener producto puro, exento de resina, a través de ninguna de las recristalizaciones intentadas. (Así lo prueban los resultados de su análisis.) Encontrado: C, 58,3 %; H, 5,5 %. Calculado para $C_{14}H_{13}O_4$: C, 62,3 %; H, 5,69 %.

Procedimos sobre él, sin embargo, a la oxidación permangánica en frío.

Se siguió la marcha indicada por Meyer, operando sobre tres gramos de producto en 100 c. c. de solución de carbonato sódico al 6,66 %. Se operó en frío y fué preciso añadir 300 c. c. de solución de permanganato potásico al 3 % hasta decoloración completa. Conseguida ésta, se aciduló el líquido con ácido clorhídrico al rojo Congo y se evaporó a sequedad, extrayendo el sólido residual en un Sohxlet, con éter, durante veinticuatro horas. Evaporado el éter dejó un producto sólido que, recristalizado de agua caliente, fundió a 185°, como corresponde al *ácido anísico*.

Análisis: 0,042 gr. sust.; 0,0066 gr. IAg.

$C_7H_8O_2$: OCH_3. Calculado: 20,39: OCH_3. Encontrado: 20,8.

Condensación del aducto estragol-maleico con anhídrido maleico.—En un matraz con refrigerante de reflujo, se colocaron 0,64 grs. del producto de adición 1 : 1 estragol-maleico de p. f. = 185-195° y 0,25 grs. de anhídrido maleico, 10 c. c. de tolueno y 0,01 gr. de hidroquinona. Se calentó a reflujo durante tres horas. Después se filtró en caliente quedando en el filtro un producto insoluble, blanco, que se lavó bien con alcohol en caliente y llega a 380° sin fundir. Analizado cualitativamente demostró la presencia de OCH_3.

Condensación eugenol-anhídrido maleico.—Se realizó en autoclave de 120-
0°. Las cantidades de productos a reaccionar fueron las correspondientes a
1 mol de anhídrido maleico por mol de eugenol, procediendo en xilol como
solvente.

Después de varias horas de calefacción (de 12-24), el líquido había adquiri-
o una tonalidad rojo pardusco.

En la parte inferior del tubo había bastante cantidad de sustancia resini-
ada. Después de separar el líquido de la resina, se arrastró ésta con alcohol.
a resina se disolvía completamente en alcohol, quedando un polvo amarillento
soluble en él de p. f. 278-284°. Lavándolo en el filtro con alcohol en caliente
ndía a 285-290°. Este producto era insoluble en éter acético, alcohol, benzol
xilol, pero se disolvía en acetonitrilo en caliente. Al enfriar separaba, en
uy pequeña proporción, unos cristales de igual p. f. Recristalizado de tolue-
o funde a 295-298°.

Análisis: 0,161 gr. sust.; 0,1280 gr. IAg.

0,1199 gr. sust; 0,282 gr. CO_2; 0,057 gr. H_2O.

Calculado para $C_{14}H_{14}O_5$: OCH_3, 11,83; C, 64,12; H, 5,34.

Encontrado: OCH_3, 10,9; C, 64,1; H, 5,31.

Saponificación.—En un matraz con refrigerante de reflujo se introdujeron
1157 grs. de sustancia y 25 c. c. de solución alcohólica de potasa al 2 %. Se
alentó en baño maría durante cuatro horas. Simultáneamente se hizo un
nsayo en blanco utilizando la misma cantidad de solución alcohólica de
otasa y se procedió a la valoración de ambos con ClH N/10.

Peso sustancia: 0,1157 grs.		Valoración	
Solución alcohólica de KOH	25 c. c.	ClH	62 c. c.
Ensayo en blanco	25 c. c.	ClH	66,5 c. c.
			4,5 c. c.

4,5 c. c. de ClH N/10 equivalen a 0,0252 grs de KOH.

Valor teórico de KOH para 0,1157 grs. de sustancia: 0,049 grs.

Preparación del acetato de guayacol (11).—Se calentó a reflujo durante varias
oras 20 grs. de guayacol y 25 grs. de anhídrido acético. El producto de la
acción fué vertido en agua para separar el exceso de anhídrido acético, formán-
ose un aceite insoluble que fué separado por decantación. Se secó con cloruro
álcico y se destiló fraccionadamente; p. e. 123-124°/13 mm.

Ensayo de saponificación:

Peso sustancia	0,668 grs.			
Potasa empleada	10 c. c.	ClH	2,64 c. c.	dif. = 3.26
Ensayo en blanco	10 c. c.	ClH	5,90 c. c.	

3,26 c. c. equivalen a 0,182 grs. de KOH.

Valor teórico de KOH para 0,668 grs. de sustancia, 0,22 grs.

(11) Ber., *14*. 2.020, 1881.

Condensación metil-eugenol-anhídrido maleico. Obtención del metil-euge
Se obtuvo por metilación del eugenol. En un matraz con refrigerante de re
jo se introdujeron 164 gr. de eugenol, 56 gr. de potasa, 160 gr. de ioduro
metilo y 300 c. c. de alcohol metílico. Se calentó a reflujo durante seis hor
Al cabo de este tiempo se alcalinizó fuertemente la solución y se extrajo
éter. Se eliminó éste y se destiló el metil-eugenol a presión reducida: p.
124°/11 mm.

Reacción con anhídrido maleico.—Se realizó en tubo cerrado, en autocl
a 120-140° durante veinticuatro horas, empleando 10 gr. de homoeugen
5,1 gr. de anhídrido acético y 4,2 c. c. de xilol.

Después de esta calefacción, el contenido del tubo era líquido. Se procedió
la destilación fraccionada del mismo a presión reducida, recuperándose xi
y metil-eugenol. En el matraz quedó un residuo sólido resinoso no carac
rizable.

Madrid. Instituto «Alonso Barba» de Química.
Sección de Química Orgánica.

19. SINTESIS DE TIOLGLUCIMIDAZOLES. I, *por* F. García González y J. Fernández Bolaños.

SUMMARY

We initiate, with the condensation of glucosamine with the glycocoll senevole, the synthesis of a new series of imidazol derivates of biological interest. These compounds, through diverse reactions, new cyclizations or degradations in the imidazol substituting groups, can be employed to obtain other imidazol derivates.

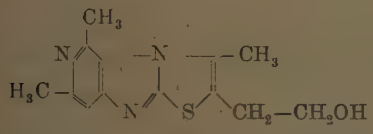
The constitution of the condensated products is that of a mercaptotetroxitylimidazole.

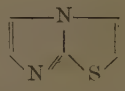
At the same time we shall try to prove the structure of the series initiated by Neuberg with the condensation of glucosamine with phensylsenevole extending these investigations to its homologues and isomers. Thus we have been able to condensate p-tolylsenevole while, on the other hand, in the case of o-tolylsenevole and m-2-xilylsenevole we have obtained oils which, up to now, have been unable to crystallize.

Con objeto de generalizar el estudio de la deshidratación de las cadenas polihidroxiladas en núcleos aromáticos, iniciado por García González y C. Sequeiros (1) (Tesis Doctoral), hemos sintetizado compuestos de este tipo con núcleo de imidazol, que al mismo tiempo de servirnos útiles para este estudio, tienen interés bioquímico.

Estos compuestos que describimos tienen en el núcleo imidazol un grupo SH, y en su mayoría son solubles en el agua, lo que los hace aptos para muchas reacciones.

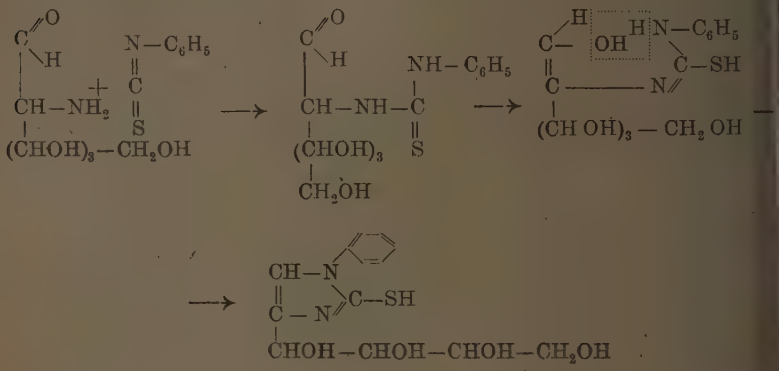
Por otra parte, esta clase de cuerpos nos sugieren la idea de su aplicación a la síntesis de heterociclos condensados del tipo imidazoltiazol, de mayor interés biológico que los anteriores, especialmente si en ellos se logra conservar la cadena de polialcohol, teniendo en cuenta la analogía de esta clase de cuerpos con el tiocromo».





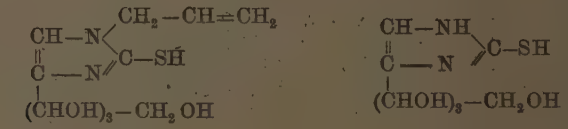
Los antecedentes bibliográficos que hemos encontrado de los tiolglucimidazoles son muy escasos. Neuberg (2) fué el primero que

inició el estudio de estos compuestos, al atribuir estructura mercaptotetroxibutilimidazol al producto de condensación de glucosamina con el fenilsevenol; aunque esta estructura no lle a demostrarla. El mecanismo de esta condensación lo formula la siguiente manera:



Es decir, el fenilsevenol se adiciona a la glucosamina para fo mar la tiourea, la cual, convirtiéndose en la forma tautómera d lugar, por pérdida de una molécula de agua, al derivado del im dazol. Análogamente lleva a cabo la condensación con el alils nevol (I).

Pauly (3), por reacción entre el clorhidrato de la glucosamina el sulfocianuro potásico, obtiene el μ-tiolglucimidazol (II).

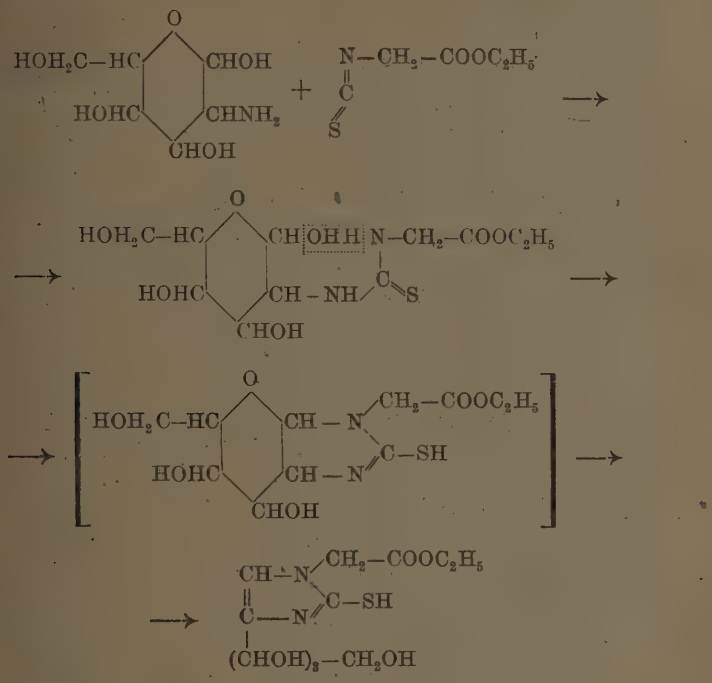


(I) (II)

Al generalizar el estudio de las condensaciones de la glucosa mina con los senevoles, iniciado por Neuberg con el fenilsenevol intentamos demostrar la estructura de estas condensaciones que s supone de mercaptoglucimidazoles, y obtener de estos compuesto otros derivados del imidazol por reacciones diversas, nuevas cicli zaciones o degradaciones en los grupos sustituyentes.

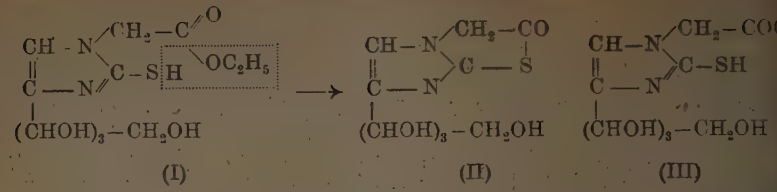
En el presente trabajo iniciamos una nueva serie de condensa ciones, la de los senevoles de los aminoácidos con la clucosamina

habiendo conseguido condensar el senevol de la glicocola. Consideramos probable el mecanismo siguiente:



La llevamos a cabo manteniendo durante dos días en solución acuoso-cetónica la glucosamina libre con el isotiocianacetato de etilo. Al evaporar el disolvente calentando en bañomaría, obtenemos un aceite, del que cristaliza fácilmente el 1-carbetoximetil-2-mercapto-4-tetroxibutilimidazol. En apoyo de esta estructura tenemos: no reduce el licor de Feheling, da las reacciones de los mercaptoimidazoles y el índice de saponificación y análisis elemental encontrados, coinciden con el teórico.

La estructura de estos compuestos nos sugieren la idea de su aplicación a la síntesis de heterociclos condensados del tipo imidazoltiazolona (I, II) con cadena de polialcohol.



(I) (II) (III)

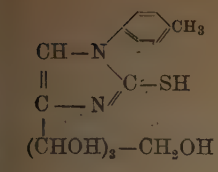
Con este objeto preparamos el ácido correspondiente (III), por saponificación cuidadosa con agua de barita. En los primeros ensayos llevados a cabo con hidróxido sódico al 10 % y 0,5 %, obtuvimos unas sirupos que presentaban indicios de descomposición y en los que sería difícil separar el cloruro sódico si llegaban a cristalizar, dada la solubilidad que presentaba el ácido, por lo que pensamos en un medio de saponificación más suave y en el que se pudiese eliminar fácilmente el metal al llevar a cabo la acidificación.

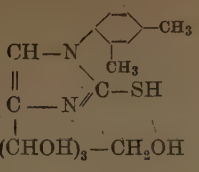
Con el hidróxido bárico, ambas cosas se consiguen fácilmente, obteniendo unidad de producto, lo que facilita la cristalización y purificación del ácido, cuyo análisis e índice de acidez hallados coinciden con el teórico, y con el que seguimos actualmente trabajando en la ciclización a tiazolonaimidazol y en la obtención de derivados.

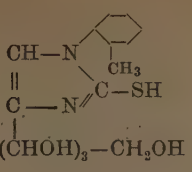
Hacemos constar el interés bioquímico de estos compuestos por existir en ellos una cadena de azúcar y núcleos tan importantes, bioquímicamente considerados, como el de imidazol y tiazol. Aumenta el interés, el hecho de que actualmente se esté trabajando (4) en la preparación de heterociclos de nitrógeno para estudiar su acción antituberculosa, habiéndose preparado recientemente (5) con este objeto una tiazolona, de cierta analogía a la que nos proponemos obtener en el curso de nuestros trabajos.

Hemos llevado a cabo la preparación del isotiocianacetato de etilo según Johnson y Heminway (6), por reacción entre el tiofosgeno y el clorhidrato de la glicocola. En la preparación del tiofosgeno hemos encontrado ventajosa la modificación de Johnson (6) en lo que se refiere al percloruro de tiocarbonilo, y la reducción del percloruro a tiofosgeno, la llevamos a cabo con estaño y ácido clorhídrico, según la técnica original (7).

Al mismo tiempo, en la serie iniciada por Neuberg con la condensación de la glucosamina y el fenilsevenol, tratamos de demostrar su estructura y ampliar estos estudios a los homólogos e isómeros de éste.







En este sentido hemos logrado condensar el p-tolylsenevol con rendimiento prácticamente cuantitativo. En cambio, con el 2-m-tolylsenevol y el o-tolylsenevol, obtenemos unos aceites, que hasta ahora no hemos logrado cristalizar; apuntamos como posible causa de entorpecimiento de la reacción la influencia del grupo metilo en posición orto. Whecler y Malcon, son los que estudian la acción inhibidora del grupo metilo en posición orto sobre el isotiocianógeno (11).

En este tipo de condensaciones llevadas a cabo en solución acuosa-cetónica, encontramos ventajoso el empleo de la glucosamina base en vez del clorhidrato y de la cantidad calculada de carbonato sódico, sobre todo cuando el producto de condensación es fácilmente soluble en el agua, porque de esta forma, al obtener unidad de producto, se facilita la purificación y los rendimientos son mayores.

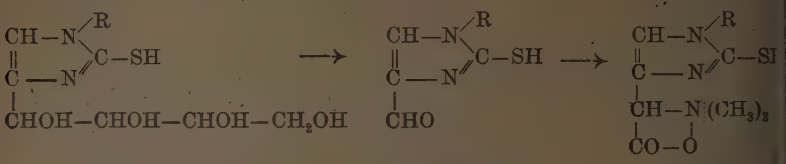
El producto resultante en la condensación con el p-tolylsenevol de P. F. 236°-237° da la reacción de Sato (8) y forma compuestos metálicos de sus soluciones concentradas, ambas reacciones típicas de los mercaptoglucimidazoles.

En este producto es especialmente interesante su poca solubilidad en el agua. Esta poca solubilidad lo hace apto para una reacción, cuyo estudio fué iniciado por Johnson y Eden (9) en la etilentiourea, que consiste en dar un producto de adición con yodo, al tratar sus soluciones con yodo disuelto en yoduro potásico. Reacción que en otros compuestos de este tipo no se presenta.

En la obtención de los homólogos e isómeros del fenilsenevol, seguimos la técnica de Dyson (10) basada en la reacción de las toluidinas con tiofosgeno en medio acuoso clorofórmico. También hemos empleado la de Connolly, en la que al mismo tiempo que se reduce con cloruro estannoso en medio clorhídrico el percloruro de formocarbonilo a tiofosgeno, tiene lugar la obtención del senevol correspondiente.

En todos estos compuestos, tiolglucimidazoles, la oxidación de la cadena a grupo aldehido resolvería fácilmente la síntesis de com-

puestos del tipo de la ergotioneína, lo que al mismo tiempo servirí. para confirmar la estructura establecida:



Se pensó en llevar a cabo esta oxidación con el tetracetato d plomo. Pero siendo el grupo SH de carácter reductor y teniendo a mismo tiempo una tendencia a la formación de mercaptidas, est medio de oxidación tan suave no marcha de manera normal, por l que pensamos en la protección previa del grupo SH por alkilación, habiendo realizado en este sentido numerosos ensayos, empleando aquellos métodos que permiten la alkilación de un grupo fenol en presencia de grupos alcohólicos como el diazometano, y otros basados en la fácil alkilación del grupo SH, que presentan los mercaptoimidazoles por simple calentamiento con halogenuro de alcohilo, que hacía esperar la protección sin introducirse los radicales en la cadena de polialcohol. Pero en los numerosos ensayos llevados a cabo no hemos logrado conseguir productos puros.

PARTE EXPERIMENTAL

A) Preparacion de senevoles

a) Senevol de la glicocola o isotiocianacetato de etilo.

Percloruro de tiocarbonilo.—Se prepara por cloración del sulfuro de carbono, siguiendo la modificación introducida por Johnson (6) en la técnica original.

Tiofosgeno.—Por reducción del percloruro de tiocarbonilo con estaño y ácido clorhídrico (7).

Ester de la glicocola (clorh.) (12).

Isotiocianacetato de etilo (13).—Por reacción entre el clorhidrato de la glicocola y el tiofosgeno.

42 grs. de clorhidrato de la glicocola fueron suspendidos en el seno de 45 c. c. de tolueno, calentándose en baño de aceite a 110°-120° y agregándole 40 grs. de tiofosgeno en el curso de ocho horas. Esta mezcla se hierve durante unas veinte horas más, con objeto de completar la reacción. Al cabo de ese tiempo se separa por filtración el clorhidrato inalterado. Se elimina el toluol

presión reducida y el aceite que queda se destila al vacío. Se recogen veinte gramos a 121°-123° y 30 mm. Se vuelve a destilar a 15 mm. recogiendo a 110°-111°.

b) *Alilsenevol* (14).

c) *Fenilsenevol* (15), (16).

d) *p-tolylsenevol* (10).

Por reacción entre el tiofosgeno y la p-toluidina.

15 grs. de tiofosgeno en 100 c. c. de agua se agitan a la temperatura ambiente, durante la adición de 11 grs. de toluidina en 50 c. c. de cloroformo. Después de 15 minutos agitando, la capa clorofórmica se separa y se seca con cloruro cálcico, destilándose el disolvente y el exceso de tiocarbonilo en baño de maría. El aceite que queda se destila, recogiendo entre 238°-242°. R. 42 %.

También se ha preparado siguiendo la técnica de Connolly (17), en la que al mismo tiempo que se reduce con cloruro estannoso en medio clorhídrico, el dicloruro de tiocarbonilo a tiofosgeno, tiene lugar la obtención del senevol.

e) *o-tolylsenevol.*

f) *m-2-xilylsenevol* (17).

26 grs. de m-xilydina disueltos en ácido clorhídrico (2,1 l.; 0,56 l. de HCl c. y 1,54 l. de agua) se agitaron con 148 grs. de cloruro estannoso. Cuando éste se había disuelto completamente, se agregaron lentamente 85 grs. de tiofosgeno. La agitación continuó durante siete horas; la mezcla se destiló con corriente de vapor de agua después de 48 horas. El senevol se separó en el destilado como un aceite amarillento. Secado con cloruro cálcico se destiló, hirviendo a 245°-248°.

El o-tolylsenevol fué obtenido de manera análoga.

B) Productos de condensación de la glucosamina con los senevoles

a) *Thiolglucimidazol* (Método de Pauly-Ludwig modificado).

10 grs. de clorhidrato de glucosamina y 5 grs. de sulfocianuro potásico se disuelven en 50 c. c. de agua, evaporando a sequedad en baño maría, después de lo cual se obtiene una papilla con unos centímetros cúbicos de agua, se enjuga a la trompa, lavando sobre el filtrado con un poco de agua. El producto así obtenido cristaliza de 75 c. c. de agua dejándolo estar durante un día. Se han hecho ocho condensaciones análogas, llegándose a la conclusión de que el producto antes de haberlo cristalizado en agua suele tener el p. f. dado por Pauly, 168° (con descomposición), pero una vez cristalizado en agua, su punto de fusión aumenta, obteniéndose productos de P. F. análogos al dado por Ishifuku (18).

b) 1-*carbetoximetil-2-mercapto-4-tetroxibutilimidazol.*

Preparación.—Se disuelven 10 grs. de glucosamina en 40 c. c. de agua en frío, se adicionan 9 grs. de isotiocianacetato de etilo y 80 c. c. de acetona obteniéndose una solución transparente, de color rojo intenso. Se deja estar esta

mezcla acuoso cetónica dos días, se destila la acetona al baño maría, lo qu queda en el matraz se pasa a una cápsula, continuándose la evaporación hast obtener una masa espesa, que cristaliza dejándola estar unas horas en l nevera. Se filtra y se lava con un poco de alcohol y algo de agua; quedand de esta manera unos cristales amarillentos en forma de prismas. Cristalizan e alcohol o en agua en prismas incoloros de P. F. 168°-169°. R. 45 %.

Análisis:

$C_{11}H_{18}O_6N_2S$

Azufre (H. ter Meulen)

Peso de substancia: 0,0282 grs. Calculado: S % 10,4. Encontrado: 10,5
Peso de $BaSO_4$: 0,0215 »

Nitrógeno (Kjeldahl)

Peso de substancia: 0,0246 grs. Calculado: N % 9,15. Encontrado: 9,1
Peso de substancia: 0,0207 » 9,4

Carbono e hidrógeno.

Peso de substancia: 0,0749 grs. Calculado: C % 43,15. Encontrado: 42,8
Calculado: H % 5,87. Encontrado: 6,1

Propiedades.—Prácticamente insoluble en benceno, toluol, cloroformo, éter dioxán. No reduce el licor de Feheling y da la reacción de Sato (loc. cit.).
Indice de saponificación: Calculado: 130. Hallado: 134.

c) 1-*alil*-2-*mercapto*-4-*tetroxibutilimidazol*.

d) 1-*fenil*-2-*mercapto*-4-*tetroxibutilimidazol* (2).

Estas condensaciones se han llevado a cabo con la glucosamina libre, en vez de clorhidrato con la cantidad calculada de carbonato sódico.

e) 1-*p*-*tolyl*-2-*mercapto*-4-*tetroxibutilimidazol*.

7,5 grs. de glucosamina se disuelven en 30 c. c. de agua, se adicionan 6 grs. de p-tolylsenevol y con 70 c. c. de acetona se hace la mezcla homogénea, abandonándola durante tres días, al cabo de los cuales se elimina el disolvente calentando en baño maría. En esta condensación, debido a la pequeña solubilidad del producto condensado, va apareciendo éste a medida que se va concentrando la solución, obteniéndose un rendimiento casi cuantitativo. P. F. 234°-236° con descomposición.

Análisis:

$C_{14}H_{18}O_4N_2S$

Nitrógeno (Kjeldahl)

Peso de substancia: 0,0052 grs. Calculado N % 9,03. Hallado: 9,05.
Peso de substancia: 0,0167 grs. Calculado 9,03. Hallado: 9,17.

Propiedades.—Es poco soluble en agua, disolviéndose en cambio fácilmente en soluciones alcalinas, de las que precipita por acidificación. Prácticamente insoluble en benceno, éter, cloroformo, alcohol metílico y etílico y tetracloruro de carbono. Cristaliza fácilmente en acético. No reduce el licor de Feheling y da las reacciones típicas de los mercaptoimidazoles, como son la formación de compuestos metálicos al tratar sus soluciones con las de metales pesados, la reacción de Sato (loc. cit.) y la que pudiéramos llamar reacción de Johnson (loc. cit.), que consiste en dar un producto de adición con yodo al tratar sus soluciones con yodo disuelto en yoduro potásico.

f) Ensayos de condensación de la glucosamina con el o-tolylsenevol y el m-2-xilylsenevol.

Se han llevado a cabo estos ensayos de manera análoga a la últimamente descrita, pero sólo se han conseguido obtener unos aceites obscuros, que hasta ahora no hemos logrado cristalizar.

Obtención del ácido 1-carboximetil-2-mercapto-4-tetroxibutilimidazol.

0,5 grs. del éster correspondiente, preparado como se indica más arriba, se calentaron una hora en baño maría, con un ligero exceso de la cantidad calculada para llevar a cabo la saponificación de $Ba(OH)_2$ 1/2 N. Al cabo de este tiempo se neutraliza con H_2SO_4 y separando el $BaSO_4$ por filtración se concentra en baño maría hasta sirupo. Por frotamiento, separamos unos cristales, que recristalizamos en agua. P. F. 142°-144° con descomposición.

Equivalente de ácido.

Peso de substancia: 0,0090 grs. Calculado: 278. Hallado: 277.

Análisis:

$C_2H_{14}O_6N_2S$

Nitrógeno (Kjeldahl)

Peso de substancia: 0,0138 grs. Calculado: N % 10,07. Hallado: 10,32.
Peso de substancia: 0,0105 grs. Calculado: N % 10,07. Hallado: 10,00.

Sevilla, 2 de diciembre de 1947.

Laboratorio de Química Orgánica de la Universidad de Sevilla. Instituto «Alonso Barba».

BIBLIOGRAFIA

(1) *F. García González y C. Sequeiros.*—ANALES SOC. ESP. FÍS. Y QUÍM. 403, 1463 (1945).

(2) *C. Neuberg y H. Wolff.*—Ber., 34, 3840 (1901).

(3) *Pauly y Ludwig.*—Ztsch. f. Physiol. Ch., 121, 170.

(4) *H. Erlenmeyer y W. Mengisen.*—Helvetica Chim. Acta., 1865 (1947).

(5) *H. Erlenmeyer, H. Schulthess y H. Bloch.*—30, 1337 (1947).

(6) *B. Johnson y E. H. Hemingway.*—J. Am. Chem. Soc., 38, 1551 (1916).

(7) *Organic Syntheses,* p. 493.

(8) *Sato.*—Biochem. Z., 23, 45 (1909).
I. E. Balaban y H. King.—J. Chem. Soc., 1858 (1927).

(9) *B. Johnson y C. O. Edens.*—J. Am. Chem. Soc., 64, 2707 (1942).

(10) *G. M. Dyson, H. J. George y R. F. Hunter.*—J. Chem. Soc., 437 (1927).

(11) *Whecler Browne y Malcoln Deeson.*—J. Chem. Soc., 3285 (1931).

(12) *Gattermann,* p. 286 (1945).

(13) (Loc. cit. 6.)

(14) *Calvet,* p. 814 (1929).

(15) *Gattermann,* p. 188 (1945).

(16) *Organic Syntheses,* p. 437.

(17) *J. M. Connolly y G. M. Dyson.*—3285 (1935).

(18) *K. Ishifuku.*—J. Pharm. Soc. Japan., 48, 584 (1928) (Bull., 46, 298).

20. OBSERVACIONES AL TRABAJO DE J. K. N. JONES SOBRE «CONDENSACION DE LA GLUCOSA CON BETA-DICETONAS, *por* F. García González, F. J. López Aparicio *y* A. Vázquez Roncero.

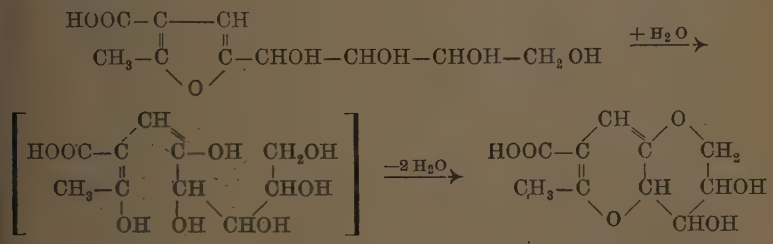
SUMMARY

The furanic as against the pyranic constitution, of the product obtained by the periodic acid oxidation of the compound formed on anhydrization of the glucose-acetyl-acetic ester condensate, is confirmed. We reject, therefore, the hypothesis advanced, in the paper we comment, for the constitution of these compounds and fully agree with the formula suggested for the resulting product by one of us.

This furanic structure also explains the properties and empirical formulae for the derivates of the periodic acid oxidized product.

Uno de nosotros, en un trabajo (1) sobre la estructura del producto de condensación de la glucosa con el éster acetilacético, llegó a demostrar que el mecanismo de reacción propuesto por West no era cierto y estableció la constitución del producto de condensación y la forma mediante la cual ambos cuerpos reaccionantes se condensaban, dando un núcleo furánico con una cadena tetroxibutilada.

En este mismo trabajo, ya citado, se trató de establecer también el mecanismo de la anhidrización del ácido obtenido en la saponificación de dicho compuesto, no llegando los métodos experimentales entonces empleados a poder demostrar la marcha de esta anhidrización, ni la constitución del compuesto resultante, si bien se formuló una hipótesis (1) que no pudo confirmarse por la experimentación :



En otro trabajo posterior (2), tratando de confirmar la hipótesis mencionada, nos encontramos que la experiencia nos conducía a resultados positivos, que demostraban que el producto de anhidrización no era un derivado del pirano sino del furano, ya que mediante su oxidación moderada pudimos aislar los mismos ácidos dicarboxílico y monocarboxílico del furano descritos en la literatura,

que se obtenían del producto condensado sin anhidrizar por el mismo proceso.

Estos datos concluyentes nos hicieron desistir de la hipótesis primitiva, ya que los rendimientos de ácido furandicarboxílico, tanto en el producto anhidrizado como en el condensado primitivo eran buenos y concordantes.

El estudio de esta anhidrización resultó doblemente interesante ya que se produce, por una parte con facilidad análoga a las de las γ-lactonas, es decir, al concentrar sus disoluciones acuosas, y por otra, por presentarse estructuras de núcleos dihidro-dihidroxifuránicos análogos en compuestos tan importantes como el ácido adenílico, codehidrasa I, codehidrasa II y otros, en los que tal vez puedan formarse por un proceso análogo que en los compuestos que venimos estudiando, es decir, anhidrización de cadenas polihidroxiladas unidas a núcleos aromáticos.

Por estas razones seguimos estudiando este fenómeno y en publicaciones próximas, daremos a conocer otros casos análogos que se verifican con más o menos facilidad en condiciones semejantes, con núcleos aromáticos unidos a cadenas tetroxibutiladas.

En este estado estaban nuestros estudios, cuando hemos llegado a tener conocimiento de la publicación de J. K. N. Jones (3) sobre estos problemas.

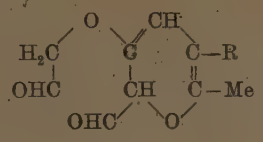
De la lectura de este trabajo deducimos que el citado autor no ha tenido conocimiento de nuestra primera publicación sobre este tema, aun cuando en los trabajos que se funda, de Szeki y Laszlo (4) y Müller y Varga (5), se repite continuamente esta publicación (1), haciéndose notar que uno de nosotros formulamos una hipótesis sobre núcleos piránicos, que ellos no pueden demostrar, pero anuncian que seguirán estudiando, aun cuando hasta la fecha no tenemos noticias de ninguna publicación en este sentido.

Nos extraña que, tal vez debido a la falta de información bibliográfica, en este trabajo de Jones se formula la misma hipótesis que hicimos en 1934 sin indicar su procedencia, que explícitamente se manifiesta en el trabajo de Müller y Varga.

Hemos repetido las experiencias de Jones con objeto de refutar sus afirmaciones, que no encuentran más justificación que los análisis elementales cuantitativos, la hipótesis citada y algunos productos de degradación y oxidación, explicados también perfectamente por nuestra hipótesis de estructura furánica.

Para ello hemos elegido el producto de oxidación del ácido anhi-

o con ácido periódico. Jones oxida este ácido anhidro con ácido
eriódico en solución acuosa concentrada a 0°. Obtiene así un pro-
ucto, al que asigna la fórmula:



=CO_2H. Fórmula empírica $C_{10}H_{10}O_6$

que el mecanismo normal de oxidación con periódico, en dos
hidrilos situados en carbonos contiguos, permite suponer la rup-
ra de la cadena con creación de dos grupos carbonilos.

Al tratar nosotros de repetir esta preparación, encontramos poco
plícita la receta de Jones en cuanto a concentraciones y purifica-
ón posterior, por lo que después de numerosos ensayos, hemos
loptado como más conveniente la marcha que se describe en la
rte experimental.

El compuesto así obtenido no concuerda exactamente con el des-
ito por aquel autor, lo que pensamos pueda ser debido a distintas
ondiciones de preparación y purificación. En primer lugar, no
emos conseguido un punto de fusión definido, mostrándose siem-
re, aun después de repetidas cristalizaciones, algo inferior al dado
or Jones, y dependiendo su variación de las condiciones de puri-
cación y del método de su determinación. Esto nos hizo suponer
existencia de un hidrato, que se presenta también en otros dial-
ehidos obtenidos por el mismo proceso de oxidación, según hemos
allado descrito en la literatura.

Por otra parte, el análisis de carbono e hidrógeno difiere tam-
ién, correspondiendo en nuestro compuesto a la fórmula empírica
el monohidrato $C_{10}H_{10}O_6 . H_2O$. Esta molécula de agua no hemos
onseguido eliminarla ni forzando las condiciones de deshidratación.

El compuesto que obtenemos muestra carácter reductor frente
licor de Fehling en caliente y al nitrato de plata amoniacal.

La existencia de dos grupos carbonilos en la molécula fué con-
rmada por valoración con solución bisulfítica. Su índice de neu-
alización con NaOH da también resultados concordantes para un
rupo carboxilo.

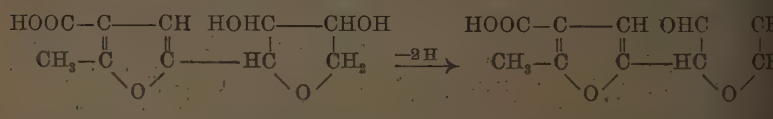
Hasta aquí todos los resultados son explicables por la fórmula
iránica que Jones atribuye al compuesto, pero en su oxidación
on $KMnO_4$ muy diluído, en solución alcalina y baja temperatura,

hemos logrado aislar el mismo ácido furandicarboxílico que
obtiene al oxidar, en condiciones análogas, el compuesto anhid
y el condensado sin anhidrizar, aunque con un rendimiento men
que en estos casos.

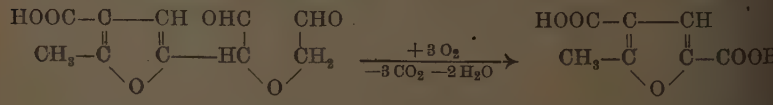
Posteriormente hemos oxidado con agua oxigenada el compues
anhidro y el dialdehido de Jones, en solución alcalina y diluída
baja temperatura, conduciendo los dos ensayos al mismo ácic
furandicarboxílico que la oxidación permangánica, obteniendo pa
el primer compuesto menor rendimiento que con MnO_4K, mientra
que, en la oxidación del dialdehido, el rendimiento mejora cons
derablemente, llegando a alcanzar un 65 % del teórico. Estos r
sultados son una nueva confirmación de la constitución del com
puesto anhidro y una demostración evidente de la existencia d
núcleo furánico en el dialdehido, ya que la aparición de este núcle
no es admisible a partir de un compuesto con la fórmula asignad
por Jones y en las condiciones analíticas en que operamos.

La confirmación del ácido dicarboxílico obtenido en todas la
oxidaciones citadas, se ha verificado mediante su parcial descar
boxilación a ácido furanmonocarboxílico.

Como consecuencia de estos análisis, podemos establecer, par
la oxidación del ácido anhidro con IO_4H, el siguiente mecanismo



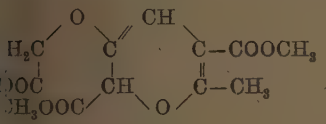
originándose un compuesto que podemos designar como α-(5.metil
4-carboxi-furil-2) diglicolaldehido, y en nuestras oxidaciones de est
compuesto tendrá lugar la degradación de todo el resto diglicolal
dehido hasta grupo carboxilo en posición 2 del núcleo furano,



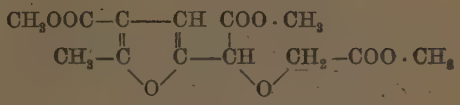
La fórmula que resulta, por tanto, para el compuesto dialdehí
dico, responde a todas las propiedades del mismo, que ya fueron
descritas por Jones. También, según ellas, no ha habido elimina
ción de átomo de carbono en su obtención a partir del compuesto
anhidro. Está de acuerdo con los resultados de la valoración oxida
tiva de hidroxilos de este ácido, practicada con IO_4H, y su fórmul
empírica concuerda con los resultados obtenidos en la combustió

con las restantes determinaciones analíticas que antes describimos.

Jones ha realizado la oxidación con Ag_2O y simultánea metilación con yoduro de metilo, obteniendo un compuesto cristalino para el que de una manera provisional, supone la fórmula (I)



(I)

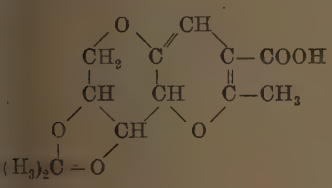


(II)

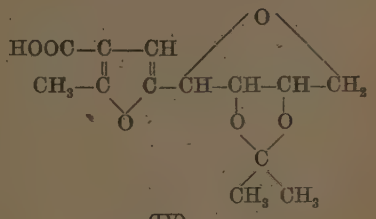
resto que el rendimiento sólo le permite la determinación de $-OCH_3$.

Con nuestra hipótesis, la constitución de este compuesto sería correspondiente a (II), conforme también con aquella determinación.

El derivado acetonado, al que asigna la fórmula (III), ha sido descrito (G. González y C. Sequeiros) (loc. cit.) con la fórmula (IV):

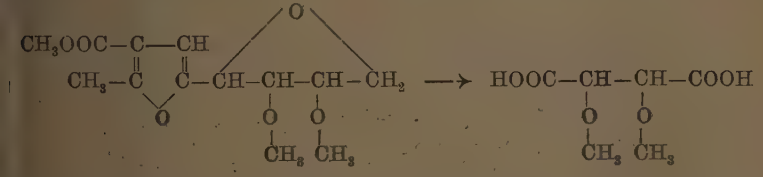


(III)

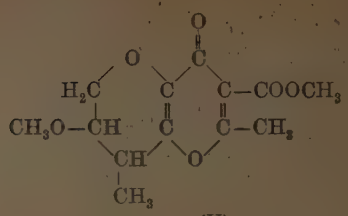


(IV)

Análogamente puede explicarse mediante nuestra hipótesis, la constitución del derivado trimetilado del ácido anhidro obtenido por Jones y su degradación a ácido meso-dimetoxisuccínico por oxidación con nítrico:



Por último, en la oxidación y metilación del ácido anhidro, aisla dicho autor un cuerpo que describe como ópticamente inactivo y para el que supone, como probable, la fórmula (V), con la cual concuerdan los datos analíticos.



(V)

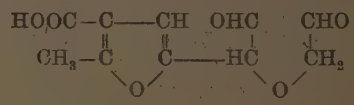
Igualmente concordarían estos datos, para la fórmula furán correspondiente a este compuesto, pero nos faltan datos experim tales que confirmen esta hipótesis, que esperamos aclarar en pub caciones posteriores.

PARTE EXPERIMENTAL

OBTENCION DEL ACIDO 2-DIOXIBUTIL-5-METIL-FURANO-4-CARBOXILICO

Se sigue la receta de García González y Sequeiros (2) concentrando la lución primitiva a 1/4 de su volumen y dejando cristalizar a 0°. La purifi ción se llevó a cabo por cristalización en acetato de etilo y agua.

α-(5-METIL-4-CARBOXI-FURIL-2) DIGLICOLALDEHIDO



Preparación.—Se disuelven en un vaso 10 grs. del ácido anterior en 50 c. de agua. Sobre esta solución, enfriada a 0°, se añaden poco a poco y agita do 10 gramos de $IO_4H_2 \cdot 2H_2O$ disueltos en 4 c. c. de agua. (Es conveniente preparar esta solución la noche antes y decantarla, para eliminar las partícula que casi siempre quedan sin disolver. No importa un ligero exceso de perió dico.) La mezcla se deja en hielo, agitando de vez en cuando. El producto em pieza pronto a precipitar y, generalmente en media hora, todo el líquido s ha transformado en una masa blanca cuajosa, dándose por terminada la ox dación. Se mantiene en hielo algún tiempo y luego se filtra rápidament lavándose con pequeñas porciones de agua helada, hasta que estas aguas d lavado no den reacción de iodato ni periodato.

El compuesto se seca en plato poroso y luego sobre cloruro cálcico. Rend miento bruto, de 7 a 8 gramos.

Se purifica por recristalización en agua y desecación en el vacío a 100° sob P_2O_5 hasta peso constante.

El P. F. oscila entre 134° y 140°.

Poder rotatorio: 1,2340 grs. de substancia disueltos en 25 c. c. de agu Tubo de 1 dm. Leído: —0,98°. $[\alpha]_{20} = -19{,}85°$.

El compuesto se disuelve bien en agua, alcohol metílico y etílico, aceta

etilo y acetona. Es poco soluble o insoluble en éter, éter de petróleo, benceno, cloroformo y tetracloruro de carbono.

Reduce bien el nitrato de plata amoniacal en frío y al licor de Fehling en caliente.

Análisis.—Se quemaron 0,1235 grs. de substancia obteniéndose: CO_2 :0,2223; H_2O :0,0560.

Calculado para $C_{10}H_{10}O_6 . H_2O$ ... ... C % 49,16 H % 4,95
Encontrado ... ... C % 49,09 H % 5,07

Equivalente de neutralización.—0,0302 grs. de substancia disueltos en 10 c.c. alcohol neutro de 50 % gastan 4,50 c. c. de NaOH n/40 (f=1,1540).
Equivalente calculado: 244. Idem encontrado: 232.

Valoración de grupos carbonilos.—Se disolvieron 0,0605 grs. de substancia en 12 c. c. de agua, agregamos 20 c. c. de solución bisulfítica que consumen en blanco 32,40 c. c. de yodo n/10. Dejamos estar la mezcla unos quince minutos y valoramos el exceso de tiosulfato con solución de iodo n/10 consumiendo 23,24 c. c. Diferencia: 9,16 c. c. de iodo n/10.

Peso molecular calculado para dos grupos carbonilos: 244.
Peso molecular encontrado para dos grupos carbonilos: 264.

OXIDACION DEL ACIDO ANHIDRO 2-DIOXIBUTIL-5-METIL-FURANO-4-CARBOXILICO CON PERMANGANATO POTASICO

Seguimos el mismo método indicado en el trabajo ya citado (2) obteniendo un producto amarillo, que funde a 270° con descomposición parcial y sublimación, identificado como ácido 5-metil-furano-2,4-dicarboxílico.

OXIDACION DEL α-(5-METIL-4-CARBOXI-FURIL-2)DIGLICOLALDEHIDO CON PERMANGANATO POTASICO

Se prepara una solución de dos gramos de potasa en 300 c. c. de agua, en la que se disuelven dos gramos del aldehido. Se enfría la solución a 0°, manteniéndose a esta temperatura durante todo el proceso de adición del oxidante, mediante inmersión en mezcla frigorífica. A continuación, y mientras se agita mecánicamente, se agrega gota a gota una solución de 6,5 grs. de permanganato potásico en 650 c. c. de agua, cuidando no añadir una gota hasta que prácticamente se haya decolorado la anterior, durando la adición unas 15 horas. La decoloración será rápida al principio y más lenta a medida que se agrega más permanganato, siendo difícil al final precisar la decoloración debido al MnO_2 formado.

Terminada la adición, se filtra a la trompa el bióxido de manganeso, que se calienta con agua al objeto de recuperar la sal potásica ocluída, se filtra en caliente de nuevo a la trompa y se lava bien el filtro con agua caliente. Estas aguas, una vez frías, se reúnen con el primer filtrado. Se neutraliza exactamente a la fenolftaleína con HCl diluído y se concentra al vacío, calentando a unos 70° hasta que aparezcan partículas sólidas en la solución. Se acidula después de frío al rojo Congo con el mismo ácido y se extrae rápidamente con éter. La solución etérea se seca sobre sulfato sódico y se evapora

el éter. Aparece un residuo amarillo que recristalizamos en agua. Obtenie con rendimiento muy bajo un producto que fué identificado como el ác 5-metil-furano-2,4-dicarboxílico, de punto de fusión 270° con descomposic y sublimación, descrito en la literatura.

OXIDACION DEL MISMO COMPUESTO DIALDEHIDICO CON AGUA OXIGENADA

Se disuelve un gramo de dialdehido en 10 c. c. de sosa al 10 % y enfrian a cero grados se añaden poco a poco, 18 c. c. de agua oxigenada de 20 vo menes (6 % en peso). Se deja durante veinticuatro horas a la temperatu ambiente y a continuación se hierve, hasta destruir el agua oxigenada exceso.

Una vez fría la solución se acidula al rojo Congo con HCl diluído, se extr rápidamente con éter y se seca éste con sulfato sódico. Al evaporar el ét aparece un producto amarillo que recristalizamos en agua. Rendimient 0,5 gramos. Punto de fusión: 269° con descomposición y sublimación en l paredes del capilar.

OXIDACION DEL ACIDO ANHIDRO 2-DIOXIBUTIL-5-METIL-FURANO-4-CARBOXILICO CO AGUA OXIGENADA

Se disuelve un gramo de ácido en 10 c. c. de NaOH al 10 % y se añaden poco a poco, 20 c. c. de agua oxigenada de 20 volúmenes, teniendo el matra en hielo. Se sigue la marcha igual que en la preparación anterior, obtenién dose 0,3 grs. del mismo producto amarillo aunque muy impuro, pues fund de 200° a 220° con descomposición y sublimación.

OBTENCION DEL ACIDO 5-METIL-FURANO-4-CARBOXILICO

Los productos obtenidos en las cuatro oxidaciones anteriores, por calefac ción a 300° en baño de parafina, durante diez minutos, subliman totalmente depositando en las partes frías numerosas agujas blancas de P. F. 97°-99°. Este producto da la reacción coloreada de la isatina. Un mgr. del mismo, ca lentado con 1 mgr. de isatina y 2 c. c. de SO_4H_2 concentrado, da una colora ción verde intensa que toma un tinte azul violeta entre 140°-155°.

Equivalente de neutralización.—0,0109 grs. disueltos en 5 c. c. de alcohol neutro de 50 % gastan 4,00 c. c. de NaOH n/40 empleando de indicador la fenolftaleína. Equivalente calculado: 126; encontrado: 109.

Instituto «Alonso Barba».
Sección de Química Orgánica. Sevilla.

BIBLIOGRAFIA

(1) *García González.*—ANAL. F. Y Q., 32, 815 (1934).
(2) *García González y Sequeiros.*—ANAL. F. Y Q., 41, 1463 (1945).
(3) Jour. Chem. Soc., pág. 116 (1945).
(4) B. 73, 924 (1940).
(5) B. 72, 1933 (1939).

OBTENCION DE ALUMINA CON MATERIAS PRIMAS NACIONALES. ENSAYOS FISICOS PARA LA PURIFICACION DE UNA BAUXITA ESPAÑOLA. I, *por* José Manuel Pertierra.

SUMMARY

A study on the purification of Catalonian bauxite, rich in silica, with the ject of appliying it to the Bayer process for the obtention of alumina. The roentgenogram showed that aluminia was present in the form of beehte. The granulometric separation of the pulverised product reveals the istence of two forms of iron. Pulverization in the ball mill leads to other sults. Classification through elutrition and fractionation by dense liquids ow for only slight analytical modifications in bauxite. Electromagnetic richment methods have been investigated. Concentration by flotation has luced silica beyond the fixed limit, allowing for the industrial application bauxite.

La importancia del aluminio y el magnesio, como elementos ísicos para la preparación de aleaciones ligeras de gran consumo porvenir, nos ha inducido a realizar la presente investigación, uya finalidad se concreta, en el conocimiento de la posibilidad de tilizar en el proceso industrial Bayer, para la obtención de alúmia, una bauxita procedente de la región catalana.

Los yacimientos nacionales de bauxitas no son muy abundantes ricos, al menos en sus partes mejor conocidos. Sólo tienen interés os yacimientos del nordeste español, en los cuales se distinguen es zonas: la Norte subpirenaica, en las vertientes del río La Vana, desde Tixent al collado de Fumés y en las márgenes del río egre, en Peramola, en la provincia de Lérida. La región central, n las provincias de Barcelona y Tarragona, en los términos munipales de San Juan de Mediola, Fontrubi, La Llacuna y Santa laría Miralles en la primera y de Ayguamurcia en la de Tarragoa. Y en la región Sur, en las provincias de Tarragona y Teruel, ormando una faja nordeste sudoeste, por los puertos de Tortosa y e Beceite.

La cubicación de estos yacimientos de bauxitas es la siguient

ZONA	Seguro, ton.	Probable, ton.	Riqueza en Al_2
Subpirenaica	1.155.100	2.430.500	49
Central	316.000	410.500	58
Sur	534.000	1.882.000	43

Por tanto, estos yacimientos suponen la existencia de una rese va de un millón de toneladas de aluminio metálico.

Se pueden clasificar las bauxitas, según su riqueza y diferente aplicaciones, en :

TIPO	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	SiO_2 %	Aplicaciones
Bauxita blanca....	50-70	3-8	6-25	Refractarios, porcelana
Bauxita roja... ...	40-60	18-25	2-12	Procesos Bayer, Haglun Pedersen ; cemento alu minoso, fundido, etc.

Los tipos de bauxitas con más de 25 % de sílice, tienen ahora poco interés industrial y se emplean como arena de fundición, mol deo y revestimientos.

Los elementos componentes se encuentran generalmente en forma de óxidos y silicatos. Pueden considerarse como valores extremos, de la mayor parte de las bauxitas de todo el mundo, los siguientes valores : Al_2O_3=48-70 % ; Fe_2O_3=1-32 % ; SiO_2=1,27 % ; TiO_2=1-9 % ; H_2O=10-31 %.

R. J. Anderson (1) ha señalado que solamente unos nueve millones de toneladas de las reservas mundiales de bauxitas, contiene más del 56 % de alúmina y menos de 4 % de sílice, por lo cual son aptas para la obtención de alúmina, en los procesos ahora aplicados industrialmente.

Como existen en todo el mundo cerca de un billón de toneladas de bauxitas, se deduce que la mayor parte de las mismas son inapli-

(1) World Resources of Aluminium Ore. 1934. Mining Mag. Dic. 1936.

ables a la obtención de aluminio. Se comprende, por tanto, el interés de los estudios para su enriquecimiento y purificación de los elementos perjudiciales, mediante los métodos físicos de preparación de los minerales en general.

En la bibliografía no es posible hallar más que escasas referencias acerca de la purificación de las bauxitas, como tratamiento preliminar a la obtención de la alúmina para la industria del aluminio. Los primeros ensayos fueron realizados en América del Norte, donde existen vastos depósitos en Georgia, Alabama, Arkansas y Tennessee, que por no ser de buena calidad, obligan a dicho país a importar bauxitas.

Las bauxitas francesas y húngaras han sido estudiadas desde este punto de vista y los resultados serán mencionados más adelante.

PARTE EXPERIMENTAL

La muestra tratada procede de la mina «María», en Santa María de Mieres, y fué facilitada amablemente por el Museo de Ciencias Naturales, Instituto José de Acosta, de Madrid.

Una parte de dicha muestra presenta el aspecto de masas pisolíticas con pequeños puntos negros de 1/2 a 3 mm. de diámetro, cementados en una masa de color más claro, mientras que la otra parte de la muestra contiene pisolitas de mayor tamaño, que se encuentran cementadas en una masa de aspecto más oscuro.

El análisis químico de la mayor parte de la muestra, tal como fué recibida, señala la siguiente composición:

SiO_2	10,94 %
Fe_2O_3...	6,80 %
Al_2O_3...	68,97 %
TiO_2	1,01 %
H_2O	10,38 %

Dentro de la composición de las bauxitas anteriormente dada, para su clasificación, este mineral catalán está dentro de las bauxitas blancas.

La alúmina puede hallarse libre, hidratada o en combinación con la sílice. En las bauxitas existe el óxido Al_2O_3, $3H_2O$, hidrargilita o gibbsita, y más generalmente el óxido monohidratado Al_2O_3, H_2O, que ha sido caracterizado en las formas de diasporo o de boehmita.

Por el estudio de las bauxitas con rayos X, Boehm (2) identificó otra forma

(2) Z. anorg. Chem. *149*, 203 (1925).

del diasporo, que es rómbico y descrito ya por Hauy (3). La forma ortorrómb del óxido de aluminio monohidrato fué luego estudiada por Lapparent, que llamó boehmita en honor del investigador citado alemán.

Para averiguar la especie mineralógica a que pertenece la alúmina de bauxita catalana aquí estudiada, se ha procedido a obtener los roentgenog mas de la misma en el Instituto Nacional de Física y Química de Madrid.

Bajo la dirección de los Sres. Rivoir y Abad y contando con la acogi cordial del profesor Palacios, fueron estudiados los espectros de rayos X la citada bauxita catalana, obteniéndose líneas semejantes a las de la boe mita, que figuran en el trabajo antes citado. La escasa proporción de hier contenido en la bauxita, permitió excluir las perturbaciones que el especi de dicho metal suele producir. La alúmina se halla en la bauxita blanca ca lana en forma de boehmita.

La no existencia de alúmina en forma de diasporo, ya supone una consi rable ventaja, puesto que el diasporo, por alguna razón aún oscura, así cor algunas bauxitas altas en alúmina y pobres en agua combinada, sólo son lig ramente solubles en los álcalis y no pueden ser utilizadas, en el proceso Bay para la obtención de alúmina.

La alúmina existe en las bauxitas también al estado de combinación c la sílice, formando la caolinita Al_2O_3, $2\,SiO_2$, $2\,H_2O$ y de haloysita con dif rentes cantidades de agua de combinación. En posteriores trabajos será con derado el comportamiento de la caolinita en el proceso Bayer, por el trat miento de la misma con soluciones de sosa cáustica concentradas y a temp raturas y presiones similares al proceso industrial.

Existe además, en las bauxitas, una especie de gel, formada por la me cla íntima de la alúmina y del óxido de hierro, como será deducido luego estudiar la separación de ambos constituyentes.

El hierro se presenta en las bauxitas en forma de oligisto Fe_2O_3, de ge thita Fe_2O_3, H_2O y también de limonita, como productos de alteraciones s cundarias.

La sílice suele hallarse en pequeña cantidad en forma de sílice libre y resto está combinada. El titanio se encuentra en forma cristalina, formand rutilo o anatasa.

La separación de los componentes perjudiciales de las bauxitas, para s aprovechamiento en la preparación de alúmina, tales como la sílice, los óxid de hierro y titanio, ha sido aquí ensayada mediante los siguientes proces físicos:

1. Clasificación por volumen o separación granulométrica.
2. Clasificación por equivalencia o separación por elutriación.
3. Separación densimétrica.
4. Ensayo de enriquecimiento electromagnético del mineral, después d una tostación reductora.
5. Ensayos de enriquecimiento por flotación.

---

(3) Traité de Mineralogie. París, 1801.

I. *Separación granulométrica.*—Estos ensayos, con la bauxita blanca y de contenido en sílice superior al límite fijado, para su aprovechamiento en el ceso Bayer, han tenido por objeto conocer la distribución de los óxidos cons-yentes, entre los diferentes tamaños de granos, buscando de este modo la erminación del grado de molienda exigido para alcanzar una separación la sílice y del óxido de hierro, como ganga del mineral.

Los resultados de una desintegración mecánica en un mortero de hierro, cionando de un modo similar a un bocarte industrial, y el análisis de las cciones correspondientes a los tamices dados, figuran en la siguiente tabla:

TABLA I

MATERIA PRIMA	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	SiO_2 %
iginal...	68,97	6,80	10,94
maños + 25 mallas.	70,03	8,59	8,20
50	69,59	8,43	8,45
70	69,30	7,36	9,20
100	67,02	6,25	9,35
150	66,57	5,81	9,67
+200	65,85	6,00	10,04
—200	62,07	9,90	11,88

Estos resultados coinciden con otros hechos posteriormente observados. El do de hierro existe en la bauxita, por lo menos en dos formas diferentes, de el punto de vista físico. Una de ellas es blanda y de fácil desintegración cánica y se concentra en los granos de menor tamaño (el tamizado a través 200 mallas). Probablemente existe dicho óxido en la masa que cementa los nos pisolíticos.

Otra parte del óxido férrico aparece más dura y se concentra por esto en granos de mayor tamaño, desde 0,15 a 0,5 mm.

Los resultados analíticos, dados en la tabla I, muestran que al pasar de una se de granos a otra, resultan variaciones ligeras y continuas. La alúmina de-ce con los tamaños de los granos, mientras que la sílice y también el titanio mentan.

Molienda.—Para los ensayos de flotación de las bauxitas era necesario moler mineral, hasta lograr un tamaño adecuado, que permita luego la determina-n de los rendimientos.

Gandrud y De Vaney (4) dedujeron en sus ensayos que era preciso moler bauxitas de Georgia, Alabama, Tennensee y Missisippi hasta los tamaños nores de 100 mallas y que al mismo tiempo debían eliminarse las fracciones nores de 275 mallas, que perturban los buenos resultados.

Los resultados de Gandrud y De Vaney se reúnen en la tabla II.

(4) Bureau of Mines. Washington. Report of Invest. 1928.

TABLA II

PRODUCTO	% en peso	Composición %	
		Al_2O_3	SiO_2
Alimentación.	100	52,3	14,8
Mixtos.	5,0	48,3	21,5
Concentrado..	65,8	58,5	4,4
Estéril..	30,2	39,7	36,0

El rendimiento en alúmina en el concentrado es, por tanto, del 72,4 % de alúmina total. Pero los concentrados resultan con una riqueza en óxido férr superior a la de alimentación. Sin embargo, dichos autores aseguran que la tación de las bauxitas de elevado contenido en sílice deberá ser posible eco nicamente.

Nuestros ensayos de molienda fueron realizados en un molino de bol Se tamizaba con frecuencia el producto de la molienda, para evitar la for ción de un excesivo porcentaje de finos, o schlamm, que dificulta la flotaci

Los resultados dados en la tabla III señalan que el componente de la bau ta que más fácilmente se desintegra es la sílice. El contenido en alúmina en residuo disminuye con el tiempo de molienda. Por el contrario, el óxido férric a pesar de los resultados obtenidos en la reducción de tamaños efectuada en mortero, mediante golpes de impacto directo con el pistilo, aparece como más difícil molienda que la sílice y la alúmina, puesto que el residuo se en quece en óxido férrico. En un molino de bolas la desintegración mecánica produce por impactos de las bolas al caer sobre las partículas del mineral también por fricción entre éstas.

TABLA III

Molienda, horas	Composición del residuo, % sobre 100 mallas		
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
1	60,8	15,9	7,59
5	53,4	20,7	3,38
10	61,8	29,1	2,35
20	55,9	30,2	1,10

Clasificación por equivalencia.—Aun considerando la dificultad de realizar ...a buena separación por este método, puesto que la densidad de los diversos ...mponentes del mineral varía entre límites muy estrechos (óxido de aluminio ...0, cuarzo 2,66, caolinita 2,60) se podía esperar, al operar con los tamaños ...s finos, una separación de los compuestos férricos, geothita, limonita y he...tites, que tienen densidades superiores a la del mineral de aluminio y de la ...ce.

Se ha ensayado el tratamiento de la bauxita catalana en un aparato elutria...r de corriente ascendente, modelo Andrews, en el cual se hicieron las prue...s con gran número de velocidades de la corriente de agua y se utilizaron ...tamaños de 100 a 375 mallas y de 375 a 1.270. Sólo ha podido ser observa...mediante los análisis químicos, una ligera concentración de la sílice en los ...os arrastrados por el agua, mientras que apenas se produce variación en ...porcentajes de alúmina y sílice.

Sin duda este procedimiento no podría aplicarse con facilidad y economía ...la escala industrial.

Fraccionamiento con líquidos densos.—Para la cómoda separación de la ...cción que flota en el líquido y la que se hunde en el mismo, hemos utilizado ...aparato para ensayos de flotación que habíamos ideado y aplicado en los ...udios sobre los carbones (5).

Se han utilizado diversos líquidos desde las mezclas de tetracloruro de car...no y xileno hasta los derivados tetrabromurados de algunos hidrocarburos, ...n los que se alcanzan densidades de 2,5. Con estos últimos se obtuvieron ...resutados obtenidos en la siguiente tabla.

TABLA IV

TAMAÑO Y CLASE	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	SiO_2 %	% en peso
...mentación..	68,97	6,80	10,94	100,0
...70 mallas. Flotado..	63,82	5,97	12,33	63,0
Hundido.	77,75	8,21	7,78	37,0
...mentación..	67,25	6,08	13,73	100,0
...100 mallas. Flotado...	66,10	4,66	15,80	86,0
Hundido.	74,63	14,65	15,00	14,0

Se deduce de estos resultados que la fracción hundida presenta un enri...ecimiento sensible de alúmina y una notable disminución de la sílice, mien...as que aumentan, de modo diverso, según el tamaño de las partículas, el ...ntenido en hierro y titanio.

(5) Revista de la Universidad de Oviedo. 1934.

Este modo puede proporcionar resultados positivos, dada la unión física los diversos componentes en el mineral. Para obtener, sin embargo, una bu separación inicial de estos componentes, será precisa una molienda muy int sa, si bien resulta entonces un nuevo inconveniente, como puede ya deduci de los resultados dados en la tabla IV, para los tamaños más finos. Es fracciones finas presentan la tendencia a quedar en su mayor parte flotai a causa, no de su menor densidad, sino por la dificultad de su mojado por capa de aire absorbida en su enorme superficie, lo que altera el peso especí aparente del mineral.

Sin duda en este lugar habrán de ser interesantes los resultados con div sos tipos de molinos, aplicado a las bauxitas, como minerales heterogéneos, como la aplicación de substancias que favorezcan el mojado de su superfic

Para los minerales heterogéneos las roturas provocadas en un molino rodillos tienen lugar preferentemente a través del cemento que engloba a diversos granos constituyentes de aquel mineral o roca, a causa de la zona debilidad existente en la unión entre los granos y el cemento, pero sin que produzcan frecuentes roturas a través de los mismos granos o cristales, con es el caso en las rocas homogéneas.

Ensayo de enriquecimiento electromagnético.—En este ensayo se podía perar la posibilidad de eliminar el hierro y la obtención de un concentrado mismo metal utilizable.

Mediante la reducción de la hematites y limonita a óxido ferroso-férrico ma nético, lograda por el calentamiento de la bauxita con carbón vegetal, fuera contacto con el aire y el tratamiento del producto resultante con un electroimá se obtuvo una disminución del contenido en hierro muy pequeña en la fra ción no atraída por aquél.

La falta de buenos resultados puede ser debida aquí a una insuficienci de los aparatos utilizados. En la bibliografía existen muy pocos resultad acerca de la separación electromagnética del hierro desde las bauxitas.

M. Chain (6) dió los siguientes resultados acerca del enriquecimiento de la bauxitas rojas del Var, Theronet y Pantevés (Francia), respectivamente.

%	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	SiO_2 %	TiO_2 %	H_2O %
Bruto.	54	26	5	3	12
Enriquecido.	67,5	7,5	6	4	15
Bruto.	49,6	33	5,3	8,7	9,4
Enriquecido.	67,0	10,8	7,7	3,8	10,7

La operación resultaba costosa por el elevado gasto de energía durante l molienda.

(6) Le Genie Civile. 23 julio 1932.

Ensayos de enriquecimiento por flotación.—Finalmente fué ensayado el método de concentración por flotación en espumas. Los factores o condiciones de operación, que pueden ser variables, son muy numerosos, y aquí solamente han sido considerados: la cantidad de reactivos y su calidad, el ambiente ácido o alcalino, el tiempo de acondicionamiento, los tiempos de flotación, la cantidad de aire insuflado, el tamaño de los granos del mineral alimentado y las relaciones entre las diferentes fracciones de dichos granos.

Hemos utilizado un pequeño aparato de flotación, similar al modelo de la Mineral Separations Ltd. de Londres, con agitación de 3.000 revoluciones por minuto, insuflación de aire regulable por la parte inferior de la célula de acondicionamiento y con circulación regulable de la pulpa entre la citada célula y el compartimento lateral de separación de espumas.

Se han utilizado, para el tratamiento de la bauxita blanca catalana, diversos reactivos espumantes, depresores y colectores, tales como el aceite de pino de eucalipto, los cresoles del alquitrán de hulla, sulfuro sódico, cianuro sódico y silicato sódico.

Por flotación se puede esperar una separación entre la alúmina y el hierro la sílice, o por lo menos una de estas impurezas. Una dificultad para lograr dicho objetivo reside en el hecho de ser los constituyentes de la bauxita, óxidos metálicos, que presentan un comportamiento muy similar entre sí durante la flotación.

Por esto ha resultado inútil la tentativa de aplicar la sulfuración de aquellos constituyentes para aplicar luego la flotación diferencial, ya que, como establece la serie Schuermann, la afinidad para el azufre es nula en el aluminio y el silicio. El hierro es uno de los últimos términos de la misma serie. La serie Schuermann es la siguiente: Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Ca y Na.

Los óxidos pueden, sin embargo, ser activados mediante una flotación saponificante, o sea mediante el empleo de ácidos grasos superiores o de sus sales alcalinas en un ambiente ligeramente alcalino.

Utilizando como reactivo el sulfuro sódico para acondicionar la pulpa y agregando después de diez minutos de agitación el ácido oleico y una pequeña cantidad de aceite de máquinas o petróleo lampante como colectores, hemos logrado un pequeño aumento en el contenido en alúmina y una disminución en el contenido en sílice.

	Al_2O_3 %	SiO_2 %
Alimentación	68,97	10,94
Concentrado..	72,3	6,8
Estéril	42,7	27,9

Se ha intentado también flotar, en un medio con p_H igual a 4, para estar bajo el límite, en el cual flotan el hierro y la sílice. El rendimiento de la fracción flotada es muy pequeño y sólo tiene lugar una ligera disminución en los contenidos en hierro y sílice, sin una variación notable en la alúmina.

En el tipo de flotación saponificante pudo llegarse a obtener un rendimiento de la fracción flotada, de 50 % de la alimentación.

Puesto que la presente investigación tenía por fin hallar las direcciones pre-

cisas para una aplicación industrial, no hemos utilizado las fracciones de t
maños menores que el tamiz de 100 mallas, porque el coste de molienda res
taría entonces considerable.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante los diversos ensayos orientados hacia l
purificación o enriquecimiento de una bauxita blanca, por métodos físicos, n
han proporcionado resultados esperanzadores desde el punto de vista de su apl
cación industrial, ni permiten abrigar esperanzas de que pueda disminuirse
contenido en sílice y hierro en la citada bauxita por métodos económicos.

Universidad de Santiago.
Cátedra de Química Técnica.

. OBTENCION DE ALUMINA CON MATERIAS PRIMAS NACIONA-ES. ESTUDIOS SOBRE LOS CAOLINES DE GALICIA. II, *por* José Manuel Pertierra.

SUMMARY

Introduction to a study on the ceramic clays and kaolins of Galicia, from a emical and physical viewpoint, with the object of investigating their possible dustrial application in the obtention of aluminum by way of alumina. In the udy of size distribution by sedimentation of kaolin particles the pH value the medium has a remarkable influence. A product containing as much 97 % of kaolinite was obtained by elutrition. Is was characterized by fferential thermic and dilatometric analysis.

El problema industrial de la obtención de aluminio se concreta de producir alúmina en las condiciones de pureza exigidas por metalurgia de aquel metal. O sea, muy pobre en sílice, hierro y tanio.

Un cierto número de bauxitas españolas, que han sido examina-as por nosotros, no han resultado adecuadas para aquel fin, por ntener hasta 25 o más por 100 de sílice, mientras que el proceso aeyer exige menos de 5 % de SiO_2, si bien se han utilizado asta con 7 % de SiO_2. En América, se ha señalado el empleo ante s exigencias de la guerra y la escasez de bauxitas de calidad de inerales de Arkansas y Alabama, cuya composición varía entre s límites de 4 % de SiO_2 y 60 % de Al_2O_3, hasta 14 % de SiO_2 sólo 40 % de Al_2O_3.

Algunas bauxitas de elevado contenido en sílice, sometidas a rocesos de lavado, han permitido recuperar un producto de bajo ntenido en sílice y con un rendimiento de 60 a 80 % del material atado (1).

De las revistas procedentes de Estados Unidos de N. A., se des-rende el hecho de haberse renovado el interés sobre la producción e alúmina, partiendo de bauxitas de alto contenido en sílice y mbién con los caolines y arcillas. Se han erigido varias plantas ra el estudio en escala semi-industrial, de la extracción de alúmina las arcillas, por los métodos Pedersen, Pedersen modificado y tracción con ácido sulfuroso. También se ha vuelto a estudiar la isgregación con ácidos.

(1) Chem. Met. Eng. 138 (1942).

Las indicaciones alemanas, acerca de la utilización de las arcill y caolines, como fuentes de alúmina, para la industria del alum nio, han sido frecuentes (2).

Los métodos de Haglund y de Nuvalon, que tratan bauxitas bu nas o pobres y también arcillas con ácido nítrico (3), y el de Gold chmidt (Pat. F. 141.867) que disgrega con ácido sulfuroso prete den resolver el problema.

El estudio físico y químico de los caolines tiene gran interés e relación con el aprovechamiento de estas materias primas española para las industrias cerámicas, textil, papel, pinturas y también ahc ra por su conexión con los diversos métodos de obtención de alú mina. Las investigaciones que realizamos sobre caolines y arcilla de Galicia tienen por finalidad el esclarecimiento de la posible ob tención industrial de alúmina. En el presente trabajo se recoge diversos resultados del estudio físico, químico y mineralógico, d arcillas cerámicas y caolines, el estudio granulométrico con el fi de conocer la posibilidad de aislar mediante procesos de lavado levigación, el compuesto caolinita en la forma más pura posible, sea un producto con alto contenido en alúmina.

PARTE EXPERIMENTAL

El análisis de la distribución de los tamaños de partículas constituyentes de las arcillas tiene gran importancia para su clasificación, ya que muchas de sus propiedades, tales como las de plasticidad, resistencia mecánica en seco o cocida, contracción durante el desecado o en la cocción, etc., son función hasta cierto grado del tamaño de los granos. La finura del grano influye en la facilidad de vitrificación y fusión.

Los estudios sobre sedimentación y distribución de los tamaños de las partículas están basados sobre los resultados de Oden (4), que han revisado Svedberg y Rind.

Según la ley de Stokes

$$r^2 = \frac{9}{2} \frac{\eta h}{(D - d)\, g \cdot t}$$

en donde r=radio en cm de la esfera del material que sedimenta, cuya densidad es D, la cual cae desde la altura h sobre el fondo en el tiempo t seg. a través de un líquido de densidad d y viscosidad η. La aceleración de la gravedad g=981 cm seg^{-2}.

Para el agua, a la temperatura de 20° C, d vale la unidad aproximadamente

(2) *Gewecke.*—Chem. Ztg. 133, 155 (1933).
(3) Chem. Fabrik. 199 (1934).
(4) Proc. Roy. Soc. Edinb. *36*, 219 (1916).

η=0,01 poises. Tomando h en cm, t en seg y g como 981 cm se calcula r en cm.

Dejando tranquila una suspensión de caolín, compuesta de partículas de tamaños diferentes, la velocidad de formación del sedimento es una función de la distribución de aquellos tamaños de las partículas. Oden, al estudiar este fenómeno, expresó el material sedimentado, en un tiempo dado, en porcentajes de su cantidad total, el cual resultó ser independiente para una altura dada de la columna, de la concentración que posee la suspensión. Oden pesa el sedimento que se va acumulando sobre un platillo suspendido sobre el fondo de la cuba de sedimentación y dedujo la relación:

$$\frac{dS}{dr} = \frac{-2t^2}{r} \frac{d^2P}{dt^2}$$

en donde dS es el porcentaje de masa de partículas correspondientes a un intervalo de radio dr; t es el tiempo de caída; P es el porcentaje total en peso del sedimento correspondiente al tiempo t. El valor de r puede ser calculado mediante la ley de Stokes para el tiempo t.

Según Svedberg y Rinde, los valores de dS/dr pueden obtenerse por un sencillo método gráfico. Las cantidades sedimentadas expresadas en porcentajes se llevan como ordenadas sobre una gráfica en función de los tiempos correspondientes t_1 y t_2. La diferencia entre los valores correspondientes sobre el eje de pesos por 100, señala directamente el por 100 de materia, cuyos tamaños están entre r_1 y r_2, calculados mediante la ley de Stokes, para los tiempos t_1 y t_2.

La exactitud de este método de análisis granulométrico depende de la validez de la ley de Stokes, que es cierta para partículas esféricas. Cuanto mayor sea la proporción de partículas de forma no esférica o planas, más inseguro será el resultado, si bien el método representa una valiosa aproximación.

Una idea de la exactitud del método Oden se desprende de los resultados de Atterley con un suelo seco; siendo r el radio medio efectivo, o sea el radio de una esfera que tiene el mismo tiempo de sedimentación que la partícula no esférica considerada y llamando r' al radio medio medido con el microscopio obtuvo los siguientes resultados:

r en micras	r' en micras
78	100
24,8	30
8,3	10
2,9	3
1,3	1

Para los ensayos de sedimentación hemos utilizado primeramente una serie de grandes tubos de ensayo de 30 cm de altura y con un diámetro lo más uniforme posible de 30 mm. En la parte inferior de estos tubos se había marcado un con trazo el enrase de un volumen dado e igual a 20 c. c. Luego a una altura de 220 mm se trazó otra señal. Y el volumen comprendido entre ambas señales fué determinado exactamente vertiendo agua desde una bureta y comprobando el volumen mediante pesadas.

Tenemos así fijada la altura entre dos secciones transversales del tubo y e volumen de la suspensión de caolín entre aquéllas. En un grupo de estos tu bos verticales se colocaba una suspensión del caolín, que ha sido tamizado po el tamiz de 200 mallas, puesto que la validez de la ley de Stokes está influíd por los tamaños máximos, que son valores críticos según la naturaleza de l substancia que sedimenta.

Sifonando a intervalos de tiempo conocidos, el volumen comprendido entre las dos marcas se puede conocer la cantidad de materia que ha sedimentado al evaporar a sequedad y pesar el residuo para conocer su concentración en cada uno de los ensayos.

Conociendo la concentración inicial de la suspensión utilizada y el peso de caolín, entre las dos marcas, en cada uno de los tubos, se calcula la cantidad que ha sedimentado en el tiempo elegido.

Por variar considerablemente la viscosidad del agua con la temperatura, los ensayos se realizan en una habitación orientada al Norte, al propio tiempo que se evitan, en lo posible, las corrientes de convección natural.

Los porcentajes de caolín sedimentados se refieren previamente a los tiempos en minutos de sedimentación. Los resultados en ensayos paralelos permiten apreciar diferencias en los porcentajes obtenidos que varían entre 0,1 a 3,8 %. El origen de estas divergencias reside en el hecho señalado por Koehn (5) para los cilindros de decantación utilizados en el análisis de suelos, en los cuales, al decantar parte de la suspensión, los filetes líquidos en el momento del flujo provocan torbellinos que remueven las partículas de las capas más profundas, situadas bajo la sección transversal, hasta la cual se quiere extraer el líquido.

Tal defecto es achacado a los dispositivos Robinson, Andreasen, etc., si bien el empleo de pipetas ordinarias permiten una precisión suficiente para el análisis práctico granulométrico.

El empleo del aparato Wiegner de sedimentación, con su tubo manométrico de 1 cm de diámetro, puede ser satisfactorio para el análisis de suelos con gran cantidad de granos gruesos y, por tanto, cortos períodos de tiempo de ensayo. Pero utilizado para los caolines aquí estudiados, no ha resultado satisfactorio a causa del gran porcentaje de partículas finas que se difunden en el agua clara que llena el manómetro y modifican su peso específico.

Para vencer aquella dificultad de los torbellinos en el orificio de salida, hemos construído una serie de tubos de vidrio según la forma indicada en la figura 1. Un cilindro de 3 cm de diámetro y 30 cm de altura, está cerrado por la parte inferior con un tapón de goma horadado para sostener el tubo de descarga. Este tubo termina con estrangulamiento en el plano de la sección transversal base de la altura de caída h, que interviene en la ecuación de Stokes, para que la salida de la suspensión por el mismo no sea muy rápida. Dicho tubo quedaba cerrado mediante un tapón de goma blanda, que se apoya rígidamente sobre aquel orificio de descarga. Más tarde se modificó llenándolo de mercurio mediante una llave de tres vías, lo que evita la sedimentación del caolín sobre el pequeño tapón.

Mediante el tubo de decantación separamos la parte superior de la suspensión después de un tiempo elegido. Pero se observa que cierta parte de las partículas, que no han sedimentado por debajo del plano de la sección transversal

(5) Landw. Jahrber. *67*, 485 (1928).

base, caen fuera del tubo durante la decantación a causa de la energía de movimiento que adquieren. Tomando después de un ensayo la suspensión residual en el aparato y diluyéndola con agua hasta el volumen inicial y restableciendo el valor del p_H elegido, para neutralizar el efecto del lavado de los electrolitos que implica la decantación y la dilución se vuelve a repetir el ensayo hasta separar por el tubo de drenaje todas las partículas capaces de permanecer en suspensión durante el tiempo elegido.

Figura 1

El procedimiento es lento por exigir la repetición de cada ensayo hasta 15 veces en cada uno de los tiempos elegidos de 5, 10, 15 y 30 minutos; de 1, 2, 3 y 7 horas, y de 1, 2 y 3 días, para poder obtener una separación por el tubo de decantación o drenaje, ya inferior a 0,05 % y una fracción de tamaño uniforme.

Otro inconveniente parece provenir del hecho de que estas repetidas decantaciones reducen la resistencia del medio de la precipitación de las partículas de mayor tamaño y modifican, por tanto, su velocidad de caída.

En estas condiciones parece lógico pensar que la fuerza causante de la sedimentación no será proporcional como exige la ley de Stokes a la diferencia entre los pesos específicos del sólido y del medio flúido, sino a la diferencia entre aquel peso específico del sólido y el de la suspensión que rodea a la partícula. Y la resistencia al desplazamiento de la partícula será proporcional no a la viscosidad del medio flúido, sino a la viscosidad de la suspensión de las partículas en el flúido que rodea a la partícula que sedimenta.

Por esto, en la evolución de este trabajo sistemático, hemos vuelto a los tubos de sedimentación, introduciendo en ellos una modificación análoga al dispositivo ya ideado por nosotros en el estudio de los carbones.

«Nuevo aparato para ensayos de flotación de carbones». Anales del Institut de Química Aplicada de la Universidad de Oviedo. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1941.

El tubo de sedimentación lleva una llave a una distancia de 5 cm desde el fondo y cuyo taladro en el macho de la misma es de diámetro igual que el propio tubo, para que las desigualdades en la pared no perturben la sedimentación. Una vez transcurrido el tiempo elegido se cierra la llave y se separan ambas muy cómodamente.

En la ley de Stokes figura el valor del peso específico del caolín o materia sedimentada. Una aplicación rigurosa de esta ley, a los materiales heterogéneos desde el punto de vista mineralógico, como la arcilla cerámica y el caolín aquí estudiados, formados por caolinita, mica, feldespato, albita, ortosa, limonita, etcétera, cuyos pesos específicos varían desde 2,2 a 4,0 exige la consideración de estos valores y la variación que provocan, durante la formación de sedimentos, según el tiempo.

	Peso específico
Arcilla	2,4—2,55
Caolín	2,2—2,8
Feldespato...	2,5—2,8
Limonita	3,4—4,0
Ortoclasa	2,5—2,6
Cuarzo...	2,5—2,8

Este hecho apenas aparece en la bibliografía consultada y merece ser estudiado. Las determinaciones de peso específico, efectuadas con los sedimentos recogidos durante estos ensayos, han señalado los valores desde 2,340 a 2,632 con una variación de 17 %, que representa igual variación sobre el valor de C en la ecuación $V = C \cdot r^2$.

Y la aplicación de la ley de Stokes, a una suspensión heterogénea exige tantas igualdades $V = C \cdot r^2$ como especies mineralógicas de diferentes densidades existan en aquélla, puesto que las partículas de diversos radios y distintas densidades pueden sedimentar con velocidades iguales.

Aun partiendo de la base de que un fraccionamiento efectuado por sedimentación no es riguroso desde el punto de vista específico ni desde el granulométrico, se logra determinar en cada caso particular un grado de aproximación suficiente acerca de la distribución de tamaños de las partículas recogiendo fracciones sedimentadas entre los tiempos t y $t+dt$ correspondiente a una velocidad media de caída, aunque dichas partículas sedimentadas no son semejantes por su peso específico y radio.

En la evolución experimental del presente estudio ha sido también considerado el hecho de no ser la velocidad de sedimentación de una suspensión, incluso una formada de partículas de tamaño aproximadamente uniforme, una cantidad constante. Solamente en la primera parte del proceso de sedimentación pueden obtenerse valores constantes. La velocidad varía, en función del tiempo, según una línea de desarrollo hiperbólico.

Cuando las partículas sedimentan desde suspensiones de concentración no muy elevada—3 a 5 % de caolín—se encuentran relativamente distanciadas las partículas en los primeros momentos y no se interfieren. Pero pronto la veloci-

id de sedimentación, que ha pasado por un período de valor constante, se ice cada vez menor. Este efecto, apenas considerado en la bibliografía, es bido a dos causas: el aumento de concentración de las capas inferiores de la spensión que eleva su densidad y su viscosidad.

Durante la sedimentación

$$r^2 = \frac{9}{2} \frac{\eta h}{(D - d)\, g \cdot t} = \frac{9}{2} \frac{V}{(D - d)\, g}$$

siendo V la velocidad de sedimentación

$$V = \frac{h}{t} = \frac{2}{9} \frac{(D - d)\, g \cdot r^2}{\eta}$$

a ecuación de Stokes debe tomar una forma diferencial

$$\frac{dh}{dt} = k \cdot r^2 \left(\frac{D - d}{\eta} \right) \quad \text{ó} \quad \frac{\eta \cdot dh}{D - d} = k \cdot r^2 \cdot dt$$

Para su resolución, por integración gráfica, debemos hallar las variaciones e η y d, como funciones de h.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las muestras de caolines recibidos en su estado natural desde la mina Ramón», en Burela, provincia de Lugo, dan suspensiones, al ser agitadas on agua destilada, con un valor de pH igual a 5,6. Para efectuar ensayos e sedimentación, será necesario llevar en suspensión la mayor proporción posi- le del peso total de materia, al provocar su defloculación. Dicho caolín, sedi- enta en agua destilada con facilidad, dejando sobre él un líquido claro. Para separar una fracción, con tamaños de partículas inferiores a 70 micras, e sometió primeramente al tamizado con agua destilada. Los resultados obte- idos figuran en la Tabla.

Tamiz	Caolín de Burela		Arcilla cerámica de	
	Agua destilada %	Ordinaria %	Villagarcía %	Villalonga %
> 50	3,53	6,02	11,55	0,31
50-70	0,75	1,35	4,87	1,73
70-100	1,15	1,98	4,51	1,25
100-200	6,83	14,24	1,19	3,22
< 200	87,47	71,60	77,88	93,47

En ella, figuran además los resultados de separación con tamices de unas rcillas cerámicas procedentes de Villagarcía y Villalonga, en la provincia de

Pontevedra. La fracción menor de 200 mallas, se utilizan para los ensay de sedimentación.

Empleando el agua ordinaria, en la preparación de la suspensión del caol de Burela y durante su tamizado húmedo, los resultados son diferentes respec al empleo de agua destilada. La suspensión en agua ordinaria presenta un p de 6,8.

Este resultado señaló el interés que para el análisis granulométrico p sedimentación, tiene la concentración de iones hidrógeno, la cual suele est descuidada en los libros que tratan de estas cuestiones. Así, en la obra de Lu ge-Berl, «Chemische-technischer Untersuchungsmethoden», Vol. III, pág. 4 se señala como medios de disgregar una arcilla, la adición de «algo de hidróx do sódico, o mejor, amoníaco», sin especificar la cantidad, que como hem hallado aquí, influye considerablemente sobre la forma de la curva de distr bución de los tamaños de partículas, y por esto, en el resultado de un análisi granulométrico. También queda imprecisa esta adición, de un agente floculant básico, en otras publicaciones, tales como «Materialpruefungsansschuss d. Deut Keramischen Ges». en «Ber. Deut. Ker. Ges.», *8*, 94 (1927) y en el «Journ Amer. Ceramic. Soc.», 1920-1928.

En estos caolines y arcillas cerámicas de Galicia se comprueba que la adició de un ácido o sales ácidas, acelera la sedimentación, mientras que las base y sales básicas, no la favorecen. Y la suspensión permanece turbia, durant períodos de tiempo más o menos prolongados, según haya sido la cantidad d base adicionada.

Aquellos materiales arcillosos, son sustancias más o menos coloides que s floculan por la acción de los iones hidrógeno y se defloculan y precipitan po las bases.

Mediante la adición de cantidades crecientes de hidróxido sódico, a las sus pensiones del caolín en agua destilada, se provoca un aumento de la viscosidad que disminuye después de pasar por un máximo, para el valor de p_H igual a 10.

La cantidad de un electrolito adsorbido o que reacciona con una suspensión de un caolín, vendrá indicado por el valor más bajo, de la concentración d de iones hidrógeno, comparada con la que resulta de adicionar una cantidad igual del electrolito a volúmenes iguales de agua pura y de la suspensión. La tabla siguiente recoge los resultados así obtenidos y señala los cambios del pH al flocular y deflocular un caolín en agua. Es posible deducir una acción física seguida por otra de naturaleza química en dicho fenómeno, dada la lentitud d crecimiento del p_H, después del valor 8,2 hacia la zona de alcalinidad, en com paración con el resultado sobre agua pura.

	c. c. de solución de ácido acético				c. c. de solución de carbonato sódico					
	6,0	3,0	2,0	1,0	0,0	0,5	1,5	2,0	3,0	6,0
Agua destilada, p_H	5,0	5,2	5,3	5,6	6,8	8,2	8,8	9,1	9,3	10,0
Suspensión de caolín, p_H	2,8	3,2	3,4	3,9	5,6	7,4	8,2	8,3	8,4	8,8

r tanto, la sedimentación y la elutriación, son inciertos, sin que una especi-ación de la concentración de los iones hidrógeno.

Análisis de las arcillas y caolines.—Los análisis químicos de las arcillas y olines, han sido efectuados siguiendo los métodos dados en la obra «Analyse Metalle», tomo I, Schiedeverfahren, editado por J. Springer, 1942.

	Arcillas cerámicas		Caolín de Burela
	Villagarcía %	Villalonga %	%
SiO_2	45,59	51,26	51,27
Al_2O_3	34,66	35,37	31,90
Fe_2O_3	3,01	1,46	3,14
TiO_2	0,10	—	0,20
CaO	0,47	0,08	0,48
MgO	0,52	0,217	—
K_2O	0,28	—	0,87
Na_2O	0,32	—	0,13
H_2O	14,60	10,75	12,85
	99,54	99,137	100,84

alan estos resultados la existencia de cantidades no muy elevadas de hierro titanio, pero sí de sílice, probablemente sílice libre, puesto que en los caoli-lavados por elutriación, el porcentaje de SiO_2 oscila alrededor del teó-45,15 % correspondiente a la caolinita Al_2O_3, 2 SiO_2, 2 H_2O O_2=46,64 %, Al_2O_3=39,45 %, H_2O=13,91 %).

Los productos del lavado por elutriación, llegan a contener hasta 38,7 % alúmina y solamente unas décimas por ciento de óxido férrico, lo que signi-la eliminación por el lavado y elutriación, de un 84-88 % de hierro.

Análisis racional.—Mediante los resultados del análisis químico, para la ce, alúmina, óxidos de hierro, calcio, magnesio, sodio y potasio, se puede ener la composición mineralógica (6).

De los porcentajes de óxidos, se obtienen los moles por ciento. Luego se ulan la ortoclasa, la albita y la anortita, admitiendo que todos los óxidos potasio, sodio y calcio forman dichos silicatos. Con el resto de alúmina, calcula la caolinita; la diferencia residual de sílice, es cuarzo. El hierro calcula como limonita, y el agua residual después de tomar la necesaria para caolinita y limonita, es la humedad. El óxido de magnesio, se trata como pentina, 3 MgO, 2 SiO_2, 2 H_2O. Y el óxido de titanio, se expresa como enita.

(6) *H. Wilson.*—Ceramics Clay Technology. 1927.

De este modo ha sido calculada la composición mineralógica del produ obtenido, mediante la elutriación de la arcilla cerámica de Villagarcía:

Ortosa	1,330	%
Albita	0,838	%
Caolinita	97,00	%
Sílice libre	0,0028	%
Limonita	0,516	%

que aparece formada principalmente por el silicato de alúmina caolinita, cu caracterización fué realizada mediante el análisis térmico.

Los métodos adoptados hasta ahora para el análisis racional de arcillas caolines, nos dan, según Kallauner y Matjca, «Laboratoriumsbuch fuer c Tonindustrie», 2 ed. W. Knapp. Halle, 1929, resultados exactos. El err fundamental se origina, según W. Daubner (7), de la creencia de no s descompuéstos los feldespatos por el ácido. Al contrario, según el tamaño las partículas, los feldespatos se descomponen más o menos, aunque el ácí sea diluído.

Análisis térmico diferencial.—El conocimiento de los minerales hidratados, t les como los silicatos de aluminio, ha hecho notables progresos mediante análisis térmico, que permite definir sus transformaciones, así como ponerl de manifiesto, en las rocas y efectuar su determinación cuantitativa (8).

Le Chatelier, obtuvo ya los primeros datos acerca de los fenómenos térn cos de los silicatos de alúmina hidratados, iniciando el tema ahora llamad análisis térmico diferencial Saladin-Le Chatelier. Y señaló que la caolini pierde su agua de hidratación hacia los 500° C. A una temperatura más elev da, de 900° C., sufre dicho mineral un cambio de estado, acompañado de u desprendimiento brusco de calor y se hace de nuevo completamente insolub en los ácidos.

El análisis térmico de la muestra de caolinita obtenida por elutriación des la arcilla cerámica de Villagarcía, fué realizado en un aparato Brown, exi tente en la Fábrica Nacional de Trubia (Asturias). Se tuvieron en cuenta l indicaciones de F. H. Norton (9).

A la temperatura de 480° C. medida sobre la muestra ensayada, la curv de su velocidad de calentamiento, se separa de la curva de calentamiento d la muestra neutra, o sea sin puntos críticos.

A la temperatura de 970° C., se inicia otra separación de aquellas curva El primer punto crítico es endotérmico, y el segundo, exotérmico.

Repetida la experiencia con la misma muestra, se comprueba que ya n aparece el punto crítico que se iniciaba a 480° C.

Los datos obtenidos concuerdan con los de J. Orcel (10) y confirman l existencia de la especie minerológica buscada, como fuente de alúmina, l caolinita y la no existencia de otros minerales de las arcillas, tales como d diasporo y gibbsita.

---

(7) Ber. Keram. Ges. *22*, 9, 315 (1941); *23*, 93 (1941).
(8) *F. H. Norton.*—Refractories, ed. McGraw-Hill Book. 1942. *Le Chatelier.*—Bull. Soc. Fr. Mineral. *X*, 204 (1887).
(9) J. Amer. Ceramic. Soc. *22*, (2), 54 (1939).
(10) C. R. *183*, 565 (1926).

Análisis dilatométrico.—Las grandes diferencias que presentan durante la dilatación las muestras de arcillas cerámicas aquí estudiadas, permite creer en el interés de este método, tan sensible de análisis físico, como medio de caracterización de las especies mineralógicas.

Siguiendo las indicaciones de G. Terry y R. M. King (11), hemos construído un aparato dilatométrico mediante un tubo de cuarzo calentado en mufla eléctrica, en el cual se coloca una probeta de la sustancia a estudiar, de forma prismática y sección cuadrada 60 × 10 mm.

Sobre esta probeta se apoya una varilla de 40 cm. de longitud, de cuarzo, que transmite los movimientos de aquélla a un dispositivo mecánico amplificador micro-indicador de la casa Roch (Suiza), con sensibilidad a 1/1.000 mm.

Con este dispositivo se pueden obtener las dilataciones para la muestra de caolinita casi pura, preparada por elutriación de las arcillas.

Se observa una pequeña inflexión bajo 100° C., que debe atribuirse a la humedad adsorbida por la probeta durante las manipulaciones, después de su preparación y desecado.

Puede excluirse la presencia de alofanoides, ya que bajo la temperatura de 500° C., falta la inflexión característica de estos minerales.

La eliminación del agua, desde la caolinita, ocurre de acuerdo con el resultado alcanzado mediante el análisis térmico, entre las temperaturas de 480° a 520° C., y se manifiesta por una marcada contracción de aquel mineral. A la temperatura de 930° C., aparece una contracción que corresponde al límite de la zona de estabilidad de la metacaolinita.

Curvas de sedimentación.—Con las curvas de porcentajes sedimentados en función de los tiempos correspondientes, se obtienen los valores de dS/dr. La primera parte de la curva se traza sobre una escala de los tiempos en minutos más amplia para que el trazado gráfico de las tangentes sea más exacto. Estas curvas son interpretadas matemáticamente, siguiendo las indicaciones de Stina Gripenberg (12), que elimina los errores del método gráfico cuando hay que trazar tangentes muy próximas. La porción de ordenada—% sedimento entre dos tiempos dados—interceptada entre dos tangentes se determina mediante el incremento del tiempo Δt y del porcentaje sedimentado ΔS, que proporcionan la pendiente de la tangente. Los valores leídos sobre el eje de ordenadas, figuran en las siguientes tablas.

(11) J. Amer. Ceramic. Soc. *21*, (5), 176 (1938).
(12) Soc. Scient. Fennies Com. Phys. Mathem. *IV*, 18 (1928).

TABLA I

Arcilla cerámica de Villalonga

Tiempos minutos	Radio r micras	$p_H = 4,0$		$p_H = 5,6$		$p_H = 7,0$		$p_H = 10,0$	
		%	Σ	%	Σ	%	Σ	%	Σ
5	14,5	15,5	15,5	22,0	22,0	21,0	21,0	7,0	0,7
10	10,3	12,5	27,0	3,0	25,0	5,4	26,4	3,5	10,5
15	8,3	5,0	32,0	8,1	33,1	2,6	28,0	4,0	14,5
20	7,2	2,3	34,3	4,4	37,5	1,4	29,4	3,0	17,5
30	5,9	1,4	45,7	4,7	42,2	5,6	35,0	4,3	21,8
40	5,1	8,1	53,8	3,3	45,5	6,5	41,5	2,7	24,5
60	4,1	5,2	59,0	2,3	47,8	5,2	46,7	3,7	28,2
90	3,2	3,5	62,5	2,4	50,2	2,3	49,0	3,6	32,2
130	2,8	0,5	63,0	5,3	55,5	1,0	50,0	9,5	41,7
160	2,5	0,5	63,5	5,0	60,5	1,0	51,0	3,3	45,0
200	2,3	1,0	64,5	0,7	61,2	0,5	51,5	6,0	51,0
250	2,0	1,0	65,5	0,6	61,8	0,8	52,3	3,5	54,5
300	1,85	0,5	66,0	2,4	64,2	0,6	52,8	1,0	55,5
350	1,7	0,5	66,5	2,2	66,4	0,2	53,0	2,5	57,0
	<1,7	34,5	100,0	33,6	100,0	47,0	100,0	43,0	100,0

Llevando sobre una gráfica los valores de r en micras en función de los porcentajes totalizados en las columnas Σ, pueden obtenerse en las curvas así construídas, los porcentajes de cada fracción, de radio creciente de micra en micra.

Radio r micras	$p_H = 4,0$		$p_H = 5,6$		$p_H = 7,0$		$p_H = 10,0$	
	Difer.	Σ	Difer.	Σ	Difer.	Σ	Difer.	Σ
0-1	27,5	72,5	24,0	76,0	40,5	59,5	33,5	66,5
2	7,0	65,5	14,5	62,5	7,5	52,0	12,0	54,5
3	3,0	62,5	10,1	52,4	3,5	49,5	19,0	35,5
4	3,1	59,4	4,4	48,0	2,5	47,0	7,0	28,5
5	5,4	54,0	3,4	45,6	5,0	42,0	3,5	25,0
6	9,0	45,0	3,8	38,0	7,5	34,5	3,7	21,3
7	9,5	35,5	3,8	38,0	4,5	30,0	3,5	17,8
8	3,1	32,4	4,0	34,0	1,5	28,5	2,5	15,3
9	2,1	30,3	4,2	29,8	2,0	27,5	2,6	12,7
10	2,5	27,8	4,0	25,8	0,5	27,0	1,9	10,8
11	2,3	25,5	2,0	23,8	0,2	26,8	1,3	9,5
12	3,1	22,4	0,8	23,0	2,2	24,6	1,0	8,5
13	3,1	19,3	0,1	22,9	1,3	23,3	1,0	7,5
14	2,6	16,7	2,9	20,0	1,6	21,7	0,5	7,0
15	14,8		20,0		20,5		7,0	

Con los valores de la tabla I, se han trazado las curvas de distribución de tamaños, expresando los radios en micras, correspondientes a los tiempos 5, 10, 15, 20, ..., 350 minutos, y los porcentajes aditivos, según se representa en la figura 2, construída con los resultados obtenidos para la arcilla cerámica.

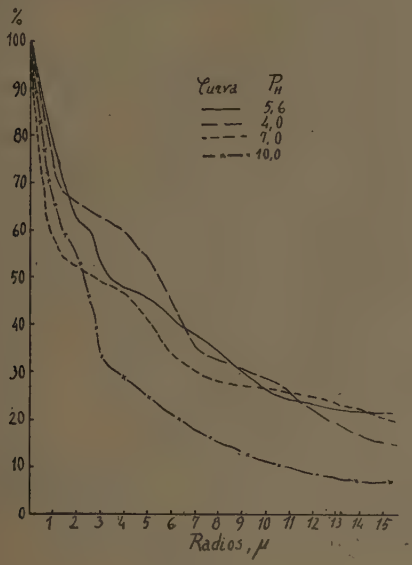


Figura 2

Sobre las diferentes curvas, trazadas para las concentraciones en iones hidrógeno, se han hallado los porcentajes aditivos correspondientes a cada una de las dimensiones de radio de partícula 1, 2, 3, ..., 15 micras y por diferencias sucesivas los porcentajes correspondientes a cada fracción, constituída por intervalos de una micra. Así, por ejemplo, una micra indica el intervalo 0-1 micra.

Estos resultados figuran en la tabla I, y su representación gráfica en la figura 3, que muestra de un modo más claro, el cambio de tamaños, que acompaña al cambio del medio de dispersión.

Las curvas I, II y IV de la figura 3 señalan que los mayores porcentajes de la arcilla en suspensión, se hallan para las partículas de radios entre 0 y 1 micra. El aumento del valor del pH determina un desplazamiento del máximo existente, para las partículas de radio aproximado de 12 micras (p_H =6,2, curva I) hacia el tamaño de 9 micras.

Para valores de pH, mayores que 7,0, se reduce la fracción 0-1 micras en beneficio de las fracciones entre 1 y 7 micras. Y al hacer la suspensión fuertemente alcalina, se flocula una parte de la suspensión misma, produciendo un máximo para los tamaños aproximados a 10 micras (curva, p_H =10,0).

Después de conocida la distribución de los tamaños de partículas y la influencia del medio sobre la misma, se procedió a efectuar la separación de

fracciones de arcillas y caolines, mediante un aparato de elutriación compue de cuatro pequeños depósitos, de fondo cónico de sedimentación y de diámet crecientes.

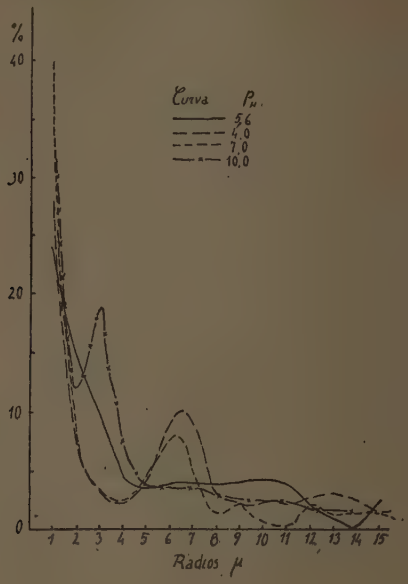


Figura 3

Se afirma la posibilidad de separar la caolinita casi pura, del resto de lo componentes mineralógicos de los caolines y arcillas, tales como mica, cuarzo feldespato, albita, ortosa, limonita, etc.

3. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS GRASAS VEGETALES. ABSORCION DE BROMO POR EL ACEITE DE OLIVA, *por* J. R. Velasco y J. Oliver Ruiz.

SUMMARY

With the idea of demonstrating possible relationships between the state of ancidity of an olive oil and the absorption velocity of bromine by such an oil, he variations of this velocity for different portions of a same oil, kept under ifferent conditions, have been followed for a period of two years. The echniques adopted for these measurements were previously studied for other amples of oils.

We find a clear relationship between the addition velocity of bromine and ancidity of the oil.

The addition of bromine obeys a formula which is similar to that found y Chow for the oxygen absorption by linseed oil in the prescence of catalytic gents, and the curves obtained on plotting concentration against time obey, n the majority of cases, and taking into consideration experimental errors, n equation of the form:

$$c = k\, c_0\, l^{\frac{1}{n}}$$

here the exponent is directly linked to the degree of rancidity of the oil.

Several consequences are deduced from the circumstances that accelerate r slow up the rancid process.

PREAMBULO

No es necesario ponderar la importancia del estudio de las gra-as vegetales y muy particularmente, en España, el del aceite de liva.

Es un hecho conocido, desde hace largo tiempo, que la mayoría e las grasas, especialmente en contacto del aire y expuestas a la uz, se enrancian. Es también sabido que los aceites que contie-en ácidos no saturados presentan labilidad precisamente por los nlaces etilénicos. En el aceite de oliva, perteneciente a este grupo, mpiezan los ataques de diversos agentes, precisamente, por los obles enlaces de la oleína. Estos fenómenos pueden ser de adición e hidrógeno, otros de oxidación natural, favorecidos por la acción e la luz, de hongos, etc. Este conjunto complejo de acciones di-erentes producen el enranciamiento del aceite. Es también po-ible conseguir la oxidación artificial por sustancias de alto poten-ial de oxidación, tales como los halógenos, permanganatos, etc.

Existen en la bibliografía estudios de tipo técnico sobre oxida-ión y autoxidación de grasas, así como algunos estudios científi-

cos sobre reacciones de oxidación con oxígeno. Nosotros hemos creído interesante estudiar la acción del bromo sobre el aceite de oliva, como modelo de oxidante de alto potencial.

Otras propiedades químicas de las grasas vegetales dimanan de su función éster. Como tales ésteres se desdoblan en ácidos y alcohol, unas veces catalizados por microorganismos y otras por sustancias no organizadas. La hidrólisis de las grasas ha sido muy estudiada desde un punto de vista general teórico y desde el punto de vista cinético. Dejando a un lado este aspecto de las grasas y ciñéndonos, por el momento, a su carácter etilénico, vamos a considerar el comportamiento del aceite de oliva frente al bromo, tratando de aclarar el mecanismo de esta reacción, sus relaciones con la de oxidación con oxígeno y las posibles influencias que sobre ellas pueden tener el alto potencial del oxidante, el estado de la grasa, como consecuencia de su tratamiento previo, o el estado más o menos enranciado del aceite considerado. Tratamos de hallar también una expresión matemática de los resultados experimentales.

En cuanto a la oxidación con oxígeno, desde el punto de vista del oxidante, hay que distinguir una absorción principal del oxígeno por la grasa y una absorción secundaria o lenta. En la principal, ya Chow y Karmerling (1) sugirieron que la velocidad de absorción de oxígeno por el ácido oleico catalizado es, aparentemente, independiente de la estructura del catalizador, pero depende de su potencial de oxidación-reducción. Posteriormente, Chow (2) estudia cuantitativamente la influencia de varios factores sobre la absorción de oxígeno por el aceite de linaza, catalizado por ferri, tungsti y molibdicianuros, y encontró que la velocidad de absorción del oxígeno depende, no solamente de las concentraciones del ión hidróxilo y del catalizador en forma oxidada, sino también, en forma inversamente proporcional, a la concentración del catalizador en forma reducida.

La oxidación con oxígeno, considerada en el aspecto de los productos de la misma, nos lleva al complejo problema del enranciamiento. Este es un aspecto importante, ya que todos los aceites están más o menos enranciados, porque su fabricación se hace en atmósferas de oxígeno. Vamos a hacer una rápida revisión sobre el problema del enranciamiento, del cual hay una abundantísima literatura científica y técnica. Por ello nos limitamos a señalar solamente algunos puntos fundamentales, sin entrar en detalles de sobra conocidos o cuyo conocimiento es asequible, aun limitándose a publicaciones

en castellano. El enranciamiento de un aceite se define como una oxidación especial, en la cual se forman materias con sabor y olor especiales. Si actúa la luz, la molécula de ácido graso se activa fotoquímicamente y esta molécula activada adiciona oxígeno, con formación, probablemente, de un peróxido que cede oxígeno a otra molécula no activada, con lo que se inicia una serie de reacciones en cadena.

Se sabe que en esta serie de fenómenos la luz ultravioleta es la más activa (3) y que también manifiestan actividad los rayos rojos (4); por el contrario, son inactivos los rayos verdes comprendidos entre 4,900 y 5,800 Å. La luz solar directa acelera grandemente la velocidad de enranciamiento (5). Este se produce en la superficie del aceite.

Es natural que las materias colorantes rojas favorezcan el enranciamiento, porque absorben los rayos activos de luz. Esta previsión se ha confirmado experimentalmente en el aceite bruto conteniendo materias pardo-rojizas (6) y en grasas animales acompañadas de las materias colorantes de la sangre (7). Los carotinoides también influyen favorablemente la oxidación, pero parece que debe atribuirse su acción a la facilidad con que se oxidan, produciendo peróxidos (8). También la clorofila y sus derivados activan sensiblemente la ácción de la luz. Debe tenerse en cuenta que la clorofila es una de las sustancias más difíciles de eliminar en la refinación. En realidad, los aceites decolorados son mucho más estables que los no decolorados (9).

La influencia del agua sobre el enranciamiento no está claramente puesta de manifiesto, pues, si bien es verdad que las grasas emulsionadas con agua se enrancian con más facilidad, también es verdad que las grasas totalmente secas se enrancian más prontamente que las grasas que conservan su agua natural (10).

El índice de acidez no parece tener relación directa con la velocidad de enranciamiento, pero la tiene con el proceso hidrolítico del desdoblamiento, el cual a su vez, tiene conexión con el enranciamiento, ya que éste se produce preferentemente sobre las moléculas de ácidos grasos libres, hasta el punto que aún no se sabe con certeza si los triglicéridos neutros sufren el enranciamiento antes de que haya indicios de desdoblamiento hidrolítico.

Otros agentes que actúan sobre los aceites son los metales en estado libre y en combinación (11). La acción de éstos parece ser de naturaleza catalítica por aumento de la concentración local de

peróxidos. Bajo su influencia el oxígeno del aire descompone los ácidos grasos en aldehidos, formándose, a su vez, los compuestos intermediarios de oxidación. Tanto es así, que hoy se cree que el enranciamiento aldehídico es específico de los catalizadores no organizados, mientras que en enranciamiento cetónico se produce por los microorganismos y fermentos, principalmente mohos, hongos y lipasas (12). La formación de cetonas, sin embargo, puede tener lugar también sin la presencia de sustancias organizadas. Se han realizado numerosos trabajos estudiando la acción de microorganismos sobre las grasas, que sería prolijo enunciar (13).

Igualmente son numerosos los estudios sobre la existencia en las grasas, en proporciones reducidas, de productos naturales inhibidores del enranciamiento, así como sobre otras sustancias ajenas a las grasas que ejercen una acción antioxidante (14).

Antes de terminar este resumen bibliográfico, diremos que de todos los trabajos sobre enranciamiento, parece deducirse que el olor típico de los aceites rancios es debido principalmente a la presencia de los aldehidos heptílico y nonílico. También influyen en el olor y sabor, los ácidos grasos desde el butírico al pelargónico y, en general, los productos de descomposición del ácido oleico.

Por último, se ha podido confirmar analíticamente, con motivo del enranciamiento de distintos aceites, la formación y existencia de los productos siguientes:

1.° Acidos libres (fórmico, acético, propiónico, butírico, valeriánico, caprónico, heptílico, caprólico, perlargónico, caprínico, azelánico, dioxidiazelánico, subérico, sebácico, oxiesteárico, dioxiesteárico y ceto-esteárico).

2.° Aldehidos (fórmico, caprílico, heptílico, nonílico, azelánico y epihidrinaldehido).

3.° Peróxidos y metilcetonas.

4.° Agua.

5.° Anhidrido carbónico y óxido de carbono.

Para investigar el proceso de oxidación en las grasas no da ningún resultado el examen de las constantes de las mismas, porque la variación es casi insensible. Es forzoso admitir que las reacciones cromáticas a que se refieren algunos investigadores no llegan a sustituir ventajosamente, en muchos casos, el examen organoléptico hecho por un experto. Una ínfima porción de metilcetonas en la grasa se reconoce ya por el sabor.

La investigación de la oxidación se basa en las reacciones cro-

máticas generales que denuncian la presencia de aldehidos y cetonas. La reacción de Kreiss es la más conocida. Es el mejor ensayo para la comprobación del enranciamiento, aunque en muchos casos es menos sensible que el paladar. Los resultados de los experimentos realizados en el «Bureau of Dairy Industry» demuestran que los ensayos de Kreiss no tienen relación cuantitativa con el grado de ranciedad.

Diversos son los métodos de investigación recomendados, además del de Kreiss. Tales son la reacción bisulfítica, el ensayo de Fallenberg (reacción de Schiff), la reacción de Antenev, el índice de carbonilo de Kaufmann, el método de Davies, el de imagen en placa, el ensayo de ranciabilidad de Baley, la medida de períodos de inducción debida a Holm y colaboradores, etc. También, en los casos de investigación especial, la valoración de peroxidos, sobre todo con los métodos de Lea, constituye un progreso notable, aunque es poco sensible en los casos prácticos.

Hasta ahora, que sepamos, no ha sido hallada ninguna relación entre grado de enranciamiento y velocidad de oxidación.

PARTE TECNICA

Al estudiar la oxidación del aceite de oliva con bromo, hemos seguido tres técnicas ditintas. Primero se intentó hacer la adición de bromo, en fase heterogénea. Para ello se utilizaba el aceite disuelto en tetracloruro de carbono y sobre esta disolución, puesta en un tubo reactor de dimensiones conocidas, se añadía un volumen de agua de bromo de concentración conocida. Así no fueron los resultados muy satisfactorios, porque con esta forma de operar y en este caso, se presentan irregularidades debidas, probablemente, a fenómenos de difusión y de establecimiento de un coeficiente de reparto. Estas dificultades nos hicieron desistir, por el momento, de esta técnica. Pero nos sugirieron hacer un estudio aparte de los fenómenos de difusión de bromo en solución y una comprobación de los valores del coeficiente de reparto del bromo entre diferentes disolventes. Desde el año pasado vienen haciéndose en nuestros laboratorios ensayos sobre el coeficiente de reparto y en este curso se han iniciado los del estudio de la difusión, para tratar de establecer una técnica libre de errores sistemáticos y que tenga ciertas garantías de exactitud.

A la vista de los anteriores resultados, adoptamos otra técnica

consistente en preparar la disolución del aceite en benceno o tetracloruro de carbono a la que se le añade, en la cubeta de valoración de un colorímetro, la solución de bromo en el mismo disolvente. En estas circunstancias, se determinaban los tiempos en que la concentración de bromo se reducía a una fracción de la concentración inicial. Los resultados así obtenidos eran más satisfactorios que con la primera técnica, porque ya se encontraban regularidades. Suponiendo determinados órdenes de reacción, ya podía hacerse el cálculo de las constantes. El grado de coincidencia, no era, sin embargo, suficiente para nosotros. A nuestro juicio eran dos causas las que impedían mayores coincidencias: una de carácter teórico, y la otra de índole práctica.

De una parte, suponer un orden de reacción y utilizar las medidas para comprobar éste, es un procedimiento con el que sólo puede aspirarse a coincidencias dentro de límites muy amplios, ya que está comprobado que la mayoría de las reacciones responden a un orden sencillo y que en muchas de ellas varía el orden con el transcurso de la reacción.

Por otra parte, el método de medidas con colorímetro siempre está sujeto a errores de tipo subjetivo. Mucho más cuando no puede afinarse la medida comparando dos colores que cambian solamente con la profundidad, puesto que, en nuestro caso, uno de ellos cambia con el tiempo. El momento exacto en que el color que está cambiando por la reacción se hace igual al de la cubeta de comparación, previa y convenientemente dispuesta, es difícil de precisar en una reacción rápida, como la que nos ocupa.

A pesar de estas dos causas de error en la técnica colorimétrica, hemos incluído en este trabajo, a título de aproximados y como ensayos preliminares, los resultados así obtenidos, en primer lugar, porque se perfilan una regularidades análogas a las encontradas por otros autores ya citados antes, estudiando la absorción de oxígeno por aceites secantes, en presencia de catalizadores (1 y 2) y, además, porque los datos colorimétricos nos pusieron también de manifiesto la llamada absorción secundaria, que en el caso del bromo, se presenta análogamente a la del oxígeno.

Aspirando a la mayor exactitud posible, había que buscar una técnica que nos diera el transcurso de la reacción por la concentración del bromo en función del tiempo. Este técnica nos la proporcionó la célula fotoelécrica, porque, en efeco, con un celofotocolorímetro, previamente calibrado por nosotros—según tres procedi-

mientos distintos, descritos en la parte práctica de este trabajo—, se ha podido seguir el transcurso de la reacción con intervalos de dos a tres segundos. Este método celofotométrico nos presentó algunos inconvenientes experimentales, especialmente el de que no pueda medirse la primera parte de la reacción. Este inconveniente era debido, por una parte, al período de mezcla y homogeneización, al añadir la disolución de bromo en tetracloruro de carbono y, por otra, a las oscilaciones de la aguja del microamperímetro, debidas al cambio brusco de la luz que incide sobre la célula. Ambas circunstancias hacen imposible la medida en el período de tiempo inicial hasta los tres y medio o cuatro segundos. A pesar de estos inconvenientes, la reacción puede seguirse con exactitud suficiente, porque dispuestos sobre una gráfica los puntos obtenidos en diferentes experiencias, hechas en condiciones iniciales iguales, caen sobre una misma curva.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos.—Se utilizan un colorímetro Dubosq y un celofotocolorímetro C.E.D.A.C. de las características descritas en un trabajo anterior (15). Se han tomado, respecto a ambos aparatos, las mismas precauciones que en el trabajo antes mencionado. Por la índole de las sustancias empleadas y por las características de la reacción que se verifica, el celofotómetro ha necesitado un calibrado especial, que describimos a continuación.

Calibrado del celofotocolorímetro.—Utilizamos en todas las experiencias el filtro verde, porque con él la absorción de la luz es máxima, aunque las soluciones no sean exactamente rojas. Todo el calibrado y la marcha de las reacciones, que luego se describen, se han seguido, por tanto, con luz verde.

Partimos de una solución de bromo preparada disolviendo el contenido íntegro de una ampolla Merck de 7 gramos en 250 gramos de tetracloruro de carbono Merck, previamente rectificado. La valoración de la solución se hizo iodométricamente. El análisis arroja una concentración de 28,14 g. por litro, lo que supone 0,1760 mol/l.

Hemos seguido diversos procedimientos de calibrado. Solamente aceptamos los que dan resultados reproducibles. En los casos en que la operación exige que la solución de bromo esté destapada, es condición necesaria que la operación sea muy rápida.

Procedimiento A.—Se sitúa la cubeta de valoración en el celofotocolorímetro conteniendo 10 cm³ de tetracloruro de carbono, exactamente medidos; se gradúa el diafragma de forma tal que el microamperímetro marque 25 μA exactamente. Con una microbureta se van añadiendo volúmenes de la solución de bromo. Los resultados obtenidos, después de varias operaciones distintas, hechas en diversas regiones de concentración, que en parte se superponen, son los siguientes:

TABLA NUM. 1

c. c. de sol. de bromo	μA	Conc en mol/1 × 10^4
0	25	0
0,140	20	24
0,210	18 3/4	32
0,320	15 3/4	54
0,400	14 1/2	67
0,490	13 1/4	82
0,628	12	104
0,770	11	125
0,896	10	158
1,139	9 1/2	180
1,355	9	210
1,490	8 3/4	228
1,600	8 1/2	242
1,780	8 1/4	266
2,000	8	293

Procedimiento B.—A partir de la solución valorada de bromo se hacen distintas soluciones diluyendo con tetracloruro de carbono. Estas soluciones se valoran con el colorímetro Dubosq, cuya curva de errores se trazó previamente, como se describía en una comunicación anterior (15). La absorción de luz de estas soluciones en el celofotómetro se determinaba inmediatamente. Los resultados están expresados en el siguiente cuadro:

TABLA NUM. 2

Conc. mol./l. × 10^4	193	141	91	40	30	21	16	12	7
μA	9 1/4	10 1/2	12 3/4	17 1/2	19	20 1/2	21 1/2	22 1/2	23 1/2

Procedimiento C.—Como el anterior; pero la valoración de las soluciones se hizo iodométricamente.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

TABLA NUM. 3

Conc. mol./l. × 10^4	293	180	133	67	42	35	18	16	6
μA	8	9 1/2	10 3/4	14 1/2	17 1/4	18 1/4	21	21 1/2	23 3/4

Todos estos resultados se llevan a una gráfica, en la que se toman en abscisas μA y en ordenadas las concentraciones en mol/l $\times 10^4$ (fig. 1, curva 1).

Corrección del calibrado.—Al ir transcurriendo la reacción se forma un derivado bromado, que en la disolución tiene un débil color amarillo. La intensidad de la coloración es tanto mayor, cuanto mayor es la concentración del mismo, es decir, cuanto mayor es la cantidad de bromo absorbido. Esta coloración influye en las lecturas del microamperímetro en el sentido de dar una concentración actual de bromo mayor de la debida, siendo el error tanto mayor, cuanto más avanza la reacción. Es necesario, pues, hacer una corrección del calibrado, para cada concentración inicial de bromo. Para ello se disponen en la cubeta de valoración 10 c. c. de la solución de aceite que se va a utilizar en las experiencias, se pone en el celofotómetro y se ajusta éste a 25 μA; se añade una cantidad exactamente medida de solución de bromo, se diluye en la cantidad necesaria de disolvente hasta 11 ó 12 c. c. según la concentración inicial a que se destine la corrección, y se observa la lectura del microamperímetro. La absorción de luz, en microamperios, que producen estas distintas concentraciones de derivado bromado, pueden referirse a concentraciones de bromo con ayuda de la curva de calibrado. Como cada concentración de derivado bromado corresponde a una concentración actual de bromo, si sumamos a ésta aquélla, referida a bromo, podemos buscar gráficamente la lectura en μA, que corresponde a la absorción de luz conjunta del derivado bromado y del bromo presente. Para ello, por el punto obtenido al sumar las concentraciones, se traza una paralela al eje de μA, hasta encontrar a la curva de calibrado, y se completa un rectángulo. El punto que se obtiene por debajo de la curva nos da la lectura para una concentración actual de bromo durante la reacción.

Con estas normas hemos podido trazar las curvas 2 ($c_0 = 160 \times 10^4$ mol/l.) y 3 ($c_0 = 293 \times 10^4$ mol/l.) de la figura número 1. Los datos obtenidos para este trazado están contenidos en las tablas siguientes:

TABLA NUM. 4

($c_0 = 160 \times 10^4$ mol/l.)

c. c. de sol. de bromo añadidos	Lectura final en μA.	Bromo que ha reaccionado en mol/l$\times 10^4$	Bromo por reaccionar en mol/l$\times 10^4$	Equiv. en bromo del bromuro formado en mol/l$\times 10^4$	Lectura en μA. sin corregir	Lectura en μA. corregida
0	25	0	160	0	9,95	9,95
0,1	24 1/2	16	144	2	10,40	10,30
0,2	24 1/4	32	128	3	10,90	10,80
0,3	24	48	112	4	11,60	11,40
0,4	23 3/4	64	96	6	12,40	12,10
0,5	23 1/2	80	80	7	13,35	13,00
0,6	23 1/4	96	64	8	14,75	14,10
0,7	22 7/8	112	48	10	16,40	15,40
0,8	22 5/8	128	32	11	18,75	17,15
0,9	22 1/4	144	16	13	21,50	19,20
1,0	22	160	0	14	25,00	22,00

TABLA NUM. 5

($c_0 = 293 \times 10^4$ mol/l.)

c. c. de sol. de bromo añadidos	Lectura final en μ A.	Bromo que ha reaccionado en mol/l×10⁴	Bromo por reaccionar en mol/l×10⁴	Equiv. en bromo del bromuro formado en mol/l×10⁴	Lectura en μ A. sin corregir	Lectura en μ A. corregida
0	25	0	293	0	8,00	8,00
0,1	24 3/4	14	279	1	8,10	8,10
0,2	24 1/4	29	264	3	8,30	8,25
0,3	24	44	249	4	8,45	8,40
0,4	23 7/8	59	234	5	8,65	8,55
0,5	23 1/2	73	220	7	8,90	8,75
0,6	23 1/4	88	205	8	9,10	8,95
0,7	22 7/8	103	190	10	9,30	9,15
0,8	22 5/8	117	176	11	9,60	9,40
0,9	22 1/3	132	161	13	9,90	9,60
1,0	22	147	146	14	10,25	9,90
1,1	21 1/2	161	132	16	10,65	10,25
1,2	21 1/4	176	117	17	11,25	10,65
1,3	21	191	102	18	12,10	11,20
1,4	20 7/8	205	88	19	12,80	11 3/4
1,5	20 1/2	220	73	21	13,90	12 1/2
1,6	20 1/4	235	58	22	15,30	13,35
1,7	20	249	44	24	16,90	14,49
1,8	19 3/4	264	29	25	19,10	15,65
1,9	19 3/8	279	14	27	22,00	17 1/4
2,0	19 1/4	293	0	28	25,00	19 1/4

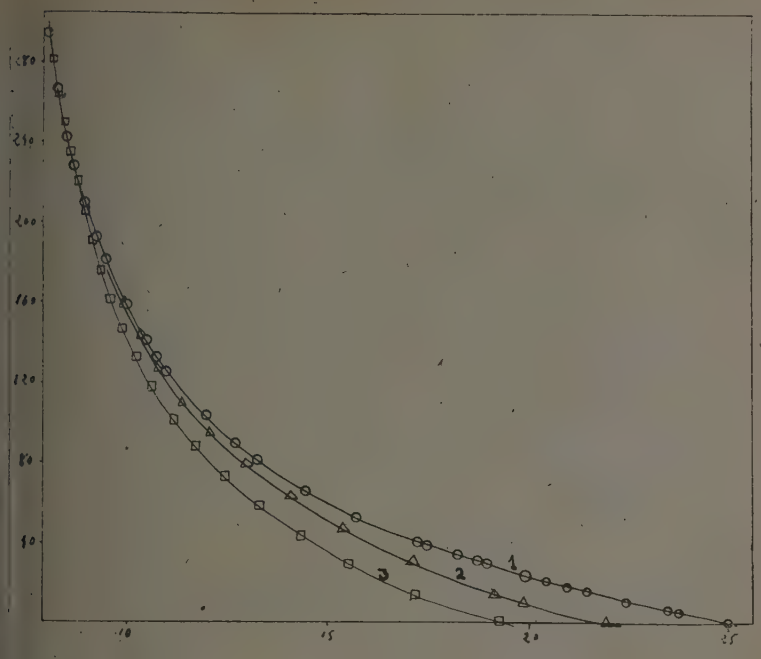


Figura núm. 1

Aceite empleado.—En las experiencias de este trabajo se utilizó un aceite extraído directamente, sin más presión que la propia de los capachos apilados. Se trata, por tanto, de un aceite de oliva de primera calidad, del tipo llamado «virgen», obtenido de olivas de la mejor calidad del término de Carmona. Insistimos en estos detalles, porque la experiencia nos ha demostrado que, para seguir experimentalmente el transcurso de las variaciones de un aceite de oliva, es absolutamente necesario el conocimiento de su historia. Cuando ésta no se conoce toda conclusión, que exija cierto rigor, carece de valor. Se extrajo el día 11 de noviembre de 1944 en la oscuridad y se envasó inmediatamente en frasco de vidrio amatista, sin cámara de aire y envuelto en un papel oscuro, para comenzar las operaciones a las pocas horas.

Los ensayos hechos inmediatamente, son los que en la parte experimental se designan como correspondientes al aceite I.

Este lo dividimos en partes para envasarlas en frascos de color o incoloros—según el caso—de 100 c. c., aproximadamente.

Cuatro clases de envasado se dispusieron, que corresponden a otras tantas denominaciones:

Aceite II.—Envasado en la oscuridad, en frascos amatista envueltos en papel negro y sin cámara de aire.

Aceite III.—Envasado como el anterior, pero con una cámara de aire tapado con algodón hidrófilo.

Aceite IV.—Envasado en frasco incoloro, sin cámara de aire.

Aceite V.—Envasado en frasco incoloro, con cámara de aire y tapado c algodón hidrófilo.

Los envasados se terminaron el día 13 de noviembre de 1944. Todas l experiencias previas, hasta determinar la técnica a seguir y empezar a obt ner resultados regulares, se hicieron con otro aceite durante el curso 1943-4

Otras sustancias.—El origen del bromo y del disolvente se dice antes.

El monobromuro de iodo, el ácido acético, el tiosulfato sódico y la potas cáustica utilizados en las determinaciones de índices de iodo y de grad de acidez, son Merck puris. para análisis. El alcohol era de 96°.

Disoluciones de aceite.—Se utilizan unas disoluciones de aceite conte niendo 15 gr. por 100 c. c.. Una concentración suficiente para que en l reacción no llegue ni próximamente a agotarse. Operando así se ha compro bado que la variación de la concentración inicial de aceite no influye en lo resultados. Además, se tiene la ventaja de tener la seguridad de que l reacción es nada más que de adición, sin que haya ni el remoto peligro d que, en estas condiciones, la reacción puede ser de sustitución.

Detalles técnicos.—Se disponen en la cubeta del celofotómetro 10 cm. d solución de aceite en tetracloruro de carbono, previamente puesta a la tem peratura que se desee, para lo que el frasco que la contiene se tiene el tiem po necesario en termostato. Se gradúa la luz para que el microamperímetr marque 25 μA exactamente. Con una pipeta de 1 ó 2 c. c.—según el caso—s añade el volumen deseado de solución de bromo. La absorción de este volu men se hace mediante la trompa y el vaciado sobre la solución de aceite, me diante la apertura de una llave de vidrio. De esta forma el vaciado es rápid e isócrono de unas experiencias a otras. Basta anotar, con un cronómetro a la vista, el tiempo que va tardando en pasar la aguja del microamperímetr por las divisiones de la escala. Los resultados no cambian cuando la disolució de aceite se ha hecho en benceno, tolueno o xileno. Por razones de calibrad del celofotómetro, hemos preferido seguir las experiencias con tetracloruro de carbono, ya que el bromo, a la larga, ataca a los citados disolventes y tal como se opera; el índice de refracción de las soluciones influye en e calibrado del aparato.

Los ensayos se han hecho con los aceites II al V transcurridos un mes tres meses, un año y dos años.

En cada grupo de experiencias se determinaron el grado de acidez y e índice de iodo. Este último se hizo por el método de Hanus.

Resultados experimentales.—Se consignan en las siguientes tablas. La numeradas 6, 7 y 8 corresponden a algunas de las medidas colorimétrica previas citadas antes. El conjunto siguiente de tablas sin numerar se refier a datos obtenidos con la técnica celofotométrica.

Las columnas de concentraciones se han obtenido, en cada caso, a parti de la curva de calibrado correspondiente. Se han representado las variacio

de la concentración actual con el tiempo, superponiendo todas las experiencias de un mismo aceite, pero utilizando diferente simbolismo para los ensayos correspondientes a los distintos períodos de tiempo transcurridos.

Las tres primeras experiencias, cuyos resultados se exponen en las tablas 7 y 8, corresponden a las reacciones entre aceite y bromo (en benceno a 0° C.) medidas con colorímetro Dubosq, considerados como ensayos preliminares; las restantes incluídas en esta comunicación, se realizaron en tetracloruro de carbono a la temperatura de 2° C., y fueron observadas con celotocolorímetro.

TABLA NUM. 6

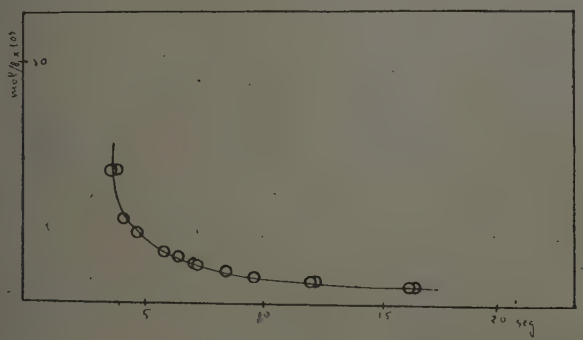
Segundos	a, a	$\log \frac{a}{a-x}$	$k = \frac{2{,}30}{t} \log \frac{a}{a-x}$
10	0	0	0
15	2,4/2,6	0,2826	$4{,}33 \times 10^{-2}$
23	1,6/4,6	0,4587	$4{,}58 \times 10^{-2}$
34	1,0/4,6	0,6628	$4{,}45 \times 10^{-2}$
		Valor medio	$4{,}45 \times 10^{-2}$

TABLA NUM. 7

0	0	0	0
12	1,4/2,8	0,3011	$5{,}7 \times 10^{-2}$
24	0,6/2,8	0,6690	$6{,}4 \times 10^{-2}$
36	0,4/2,8	0,8451	$5{,}3 \times 10^{-2}$
		Valor medio	$5{,}80 \times 10^{-2}$

TABLA NUM. 8

0	0	0	0
12	1,6/3,0	0,2730	$5{,}2 \times 10^{-2}$
24	0,7/3,0	0,6320	$6{,}0 \times 10^{-2}$
36	0,4/3,0	0,8750	$5{,}6 \times 10^{-2}$
		Valor medio	$5{,}6 \times 10^{-2}$



Gráfica A I 1

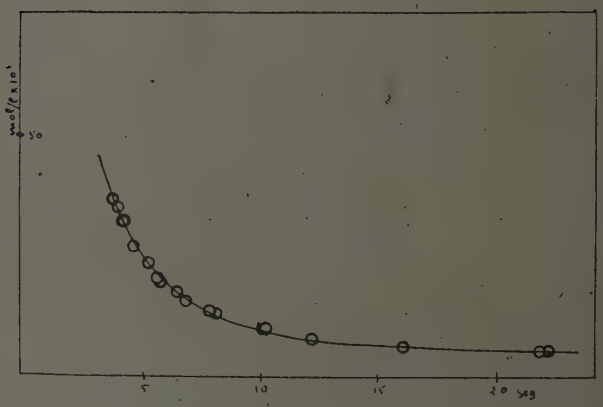
ACEITE I

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
4	21 1/4	17
6 2/5	20 1/2	9
9 3/5	21 1/8	5
16 2/5	21 1/2	3
3 2/5	17 3/4	27
5 4/5	20 1/4	10
7	20 3/4	7,5
12	21 1/4	4
4 3/5	19 1/2	14
7 1/5	20 3/4	7,5
8 2/5	21	6
12	21 1/4	4
3 3/5	17 3/4	27
5 4/5	20 1/4	10
8 2/5	21	6
12 1/5	21 1/4	4
16 1/5	21 1/2	3

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 1$
3 3/5	15	36
5 2/5	16 5/8	19
7 3/5	17 1/2	12
10	18 1/4	8
3 4/5	15 1/4	34
6 1/5	17	16
8	17 3/4	11
12	18 1/2	6
4	15 1/2	31
6 3/5	17 1/4	14
9 4/5	18 1/4	8
21 3/5	19	2,5
4 2/5	16	26
8	17 3/4	11
15 4/5	18 3/4	4
22	19	2,5



Gráfica A I 2

ACEITE II

Tiempo: un mes

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
3 2/5	18 1/4	23
6 2/5	20 1/2	9
9 2/5	21 1/8	5
19 3/5	21 1/2	3
4	19	17
6 3/5	20 1/2	9
12 1/5	21 1/4	4
16 1/5	21 1/2	3

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
4 4/5	16 1/4	23
6 4/5	17 1/4	14
9 4/5	18 1/4	8
21 3/5	19	2,5
6 3/5	17 1/4	14
9	18	9
11 4/5	18 1/2	6
19	19	2,5

Tiempo: tres meses

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
3 4/5	18 3/4	18
5 4/5	20 1/4	10
8	21	6
9 2/5	21 1/8	5
16 3/5	21 1/2	3
4 1/5	19 1/2	14
7	20 3/4	7,5
9 4/5	21 1/8	5
16 2/5	21 1/2	3

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
4 4/5	16	26
7 2/5	17 3/4	11
15 4/5	18 3/4	4
19	19	2,5
4 4/5	16	26
7 2/5	17 3/4	11
15 4/5	18 3/4	4
19	19	2,5

Tiempo: un año

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

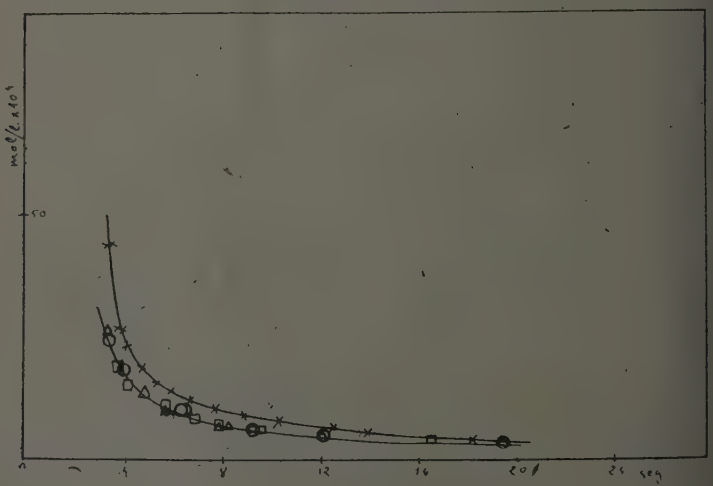
Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
3 2/5	18	25
5 4/5	20 1/2	9
8 2/5	21	6
19 3/5	21 1/2	3
3 4/5	18 3/4	18
8	21 1/8	5,5
12 1/2	21 1/4	4

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

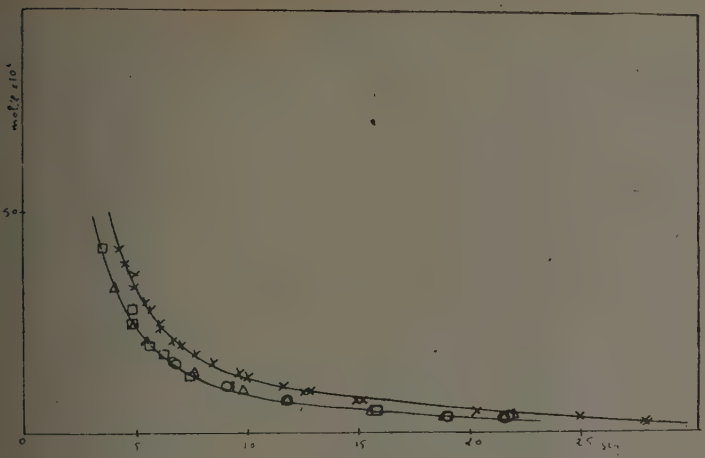
Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
4	15 1/2	31
7 3/5	17 1/2	12
11 4/5	18 1/2	6
18 4/5	18 7/8	3
21 3/5	19	2,5
4 4/5	16 1/4	23
6 3/5	17 1/4	14
9 4/5	18 1/4	8
15 3/5	18 3/4	4
22	19	2,5

Tiempo: dos años

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.			$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol l.		
Segundos	μA.	Con. en mol/l $\times 10^4$	Segundos	μA.	Cón. en mol/l $\times$ 1
3 1/5	18	25	4 2/5	15	36
6	19 3/4	12,5	7	16 3/4	18
9	20 3/4	7,5	10	17 3/4	11
14	21 1/4	4	12 3/5	18 1/4	8
3 2/5	16	42	20 2/5	18 3/4	4
5 2/5	19 1/2	14	4 4/5	15 1/2	31
7 4/5	20 1/2	9	8 2/5	17 1/4	14
12 2/5	21 1/8	5	12 4/5	18 1/4	8
4	18	25	28	19	2,5
6 4/5	20	11	4 4/5	15 1/4	34
10 2/5	21	6	7 3/5	17	16
18 1/5	21 1/2	3	11 3/5	18	9
3 3/5	16	42	15 1/5	18 1/2	6
5	19	17	26 4/5	19	2,5
6 4/5	20	11	1 1/5	14 3/4	46
10 2/5	21	6	6 3/5	16 5/8	19
12 2/5	21 1/8	5	9 3/5	17 1/2	12
			15	18 1/2	6
			28 1/5	19	2,5



Gráfica A II 1.



Gráfica A II 2

ACEITE III

Tiempo: un mes

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10^4
4 1/5	19	17
6 2/5	20 1/2	9
8 2/5	21	6
12	21 1/4	4
3 3/5	17 3/4	27
6 3/5	20 1/2	9
9 3/5	21 1/8	5
16 3/5	21 1/2	3

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10^4
3 4/5	15 1/2	31
6 3/5	17 1/4	14
9 3/5	18 1/4	8
19 1/5	19	2,5
4 2/5	16	26
6 2/5	17 1/4	14
8	17 3/4	11
12	18 1/2	6
21	19	2,5

Tiempo: tres meses

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10^4
4 1/5	18 1/2	21
7 1/5	20 1/2	9
11	21 1/8	5
4	18	25
7 1/5	20	11
9 2/5	21	6
15 2/5	21 1/2	3

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10^4
4	15	36
6 3/5	16 3/4	18
9 4/5	17 3/4	11
20	18 3/4	4
4 3/5	15 1/4	34
8 2/5	17	16

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
3 3/5	17 1/4	31
5 2/5	19 1/2	14
9 2/5	21	6
18	21 1/2	3
4 1/5	18	25
6 3/5	20 1/4	10
9 2/5	21	6
15 2/5	21 1/2	3

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
12 2/5	18 1/4	8
20 1/5	18 3/4	4
24	18 7/8	3
4	15	36
6 3/5	16 5/8	19
9 1/5	17 1/2	12
11	18	9
15	18 1/2	6
24 2/5	19	2,5
4 3/5	15 1/2	31
8 1/5	17 1/4	14
12	18 1/4	8
24 1/5	19	2,5

Tiempo: un año

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
3 3/5	16	42
6 4/5	19 1/2	14
9 2/5	20 1/2	9
14 3/5	21 1/8	5
3 4/5	16 3/4	35
5 4/5	19	17
8	20	11
12 4/5	21	6
23	21 1/2	3
4 2/5	18	25
6 4/5	19 1/2	14
8 1/5	20	11
12 3/5	21	6
23 1/5	21 1/2	3
3 2/5	16 1/2	38
6 1/5	19 1/4	15,5
8 3/5	20 1/4	10
13	21	6
25	21 1/2	3

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
3 4/5	13 1/2	56
5 4/5	14 1/2	42
7 2/5	16 1/2	22
10 2/5	17 1/4	14
16	18 1/4	8
38	19	2,5
4	14	49
6 3/5	16	26
8 3/5	16 3/4	18
12 3/5	17 3/4	11
19 1/5	18 1/2	6
36 2/5	19	2,5
3 4/5	13 3/4	52
6 2/5	15 3/4	28
8 1/5	16 5/8	19
11 4/5	17 1/2	12
19 4/5	18 1/2	6
36 1/5	19	2,5
4 2/5	14 1/4	46
7 1/5	16 1/4	23
9 2/5	17	16
12 2/5	17 3/4	11
19 3/5	18 1/2	6
38 2/5	19	2,5

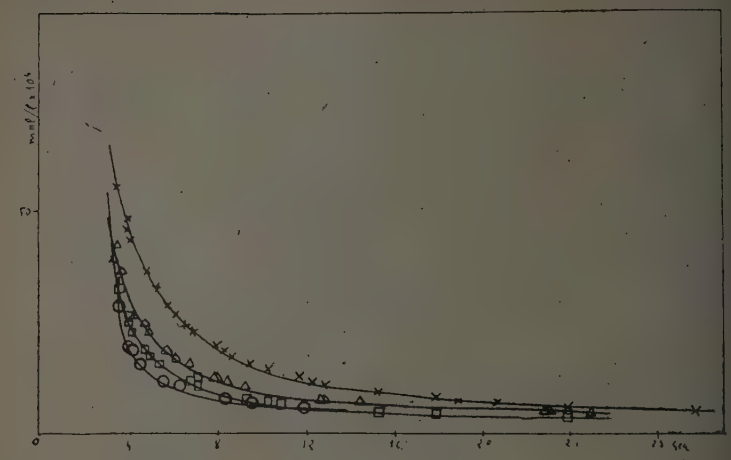
Tiempo : dos años .

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

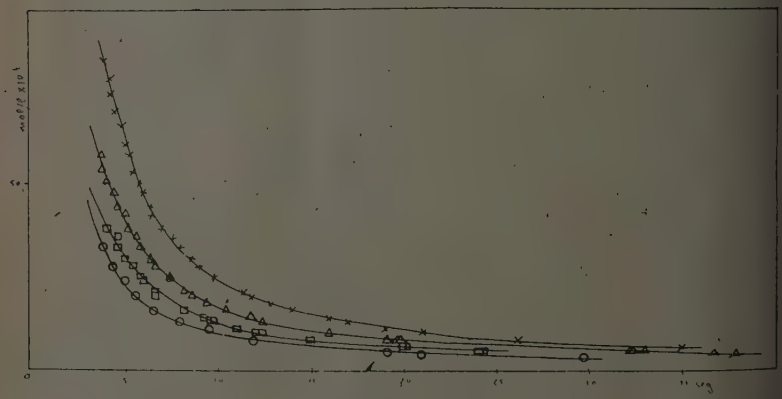
Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
4	15 1/2	47
6 1/5	18	25
8 2/5	19	17
11 4/5	20	11
18	21	6
30	21 1/2	3
3 3/5	14 3/4	54
5 2/5	17 1/4	31
9 3/5	19 1/2	14
13	20 1/2	9
20 4/5	21 1/8	5
4 1/5	16	42
6 1/5	18	25
8	18 3/4	18
10 2/5	19 3/4	12,5
15 2/5	20 3/4	7,5
24	21 1/4	4
4	15 3/4	44,5
6 3/5	18 1/4	23
8 4/5	19 1/4	15,5
12 2/5	20 1/4	10
19	21	6
24 1/5	21 1/4	4

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
3 4/5	12	82
5 4/5	14	49
9	16	26
11 4/5	16 3/4	18
17	17 3/4	11
35	18 3/4	4
4 1/5	12 1/2	73
6 2/5	13 1/2	56
8	15 1/2	31
10	16 1/2	22
14	17 1/4	14
21	18 1/4	8
49 1/5	19	2,5
4 1/5	12 1/4	77
6	14 1/4	46
7 3/5	15 1/4	34
9 3/5	16 1/4	23
12 4/5	17	16
19	18	9
46	19	2,5
4 2/5	12 3/4	68
6 2/5	14 3/4	40
8 3/5	15 3/4	28
11 2/5	16 7/8	19
16	17 1/2	12
26 1/5	18 1/2	6



Gráfica A III 1



Gráfica A III 2

ACEITE IV

Tiempo: un mes

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
1	19	17
6 1/5	20 1/2	9
8 2/5	21	6
16 2/5	21 1/2	3
3 3/5	18 1/2	21
5 1/5	20 1/1	10
9 1/5	21 1/8	5
12	21 1/4	4

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
3 3/5	15	36
6 1/5	17	16
8 2/5	18	9
15 3/5	18 3/4	4
4 1/5	15 1/2	31
6	17	16
8	17 3/4	11
9 4/5	18 1/4	8
16	18 3/4	4

Tiempo: tres meses

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
4 1/5	19 1/1	15,5
6 2/5	20 1/2	9
9 3/5	21 1/8	5
16 3/5	21 1/2	3
3 2/5	18	25
5 3/5	20 1/4	10
8 1/5	21	6
10	21 1/8	5
16	21 1/2	3

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
3 4/5	15 1/1	34
6 2/5	17	16
8	17 3/4	11
12 1/5	18 1/2	6
19	19	2,5
3 1/5	15	36
5 3/5	16 3/4	18
8 1/5	17 3/4	11
9 1/5	18 1/4	8
16	18 3/4	4

Tiempo: un año

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
3 4/5	18	25
7 2/5	20	11
12	21	6
21	21 1/2	3
4 2/5	18 1/2	21
8 3/5	20 1/2	9
14	21 1/8	5
18	21 1/4	4

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
4 3/5	15	36
6 3/5	16 1/2	22
10	17 1/1	14
12 1/5	17 3/4	11
15 1/5	18 1/4	8
27 3/5	18 3/1	4
39	19	2,5

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10⁴
4	18 1/4	23
6	19 1/2	14
8	20 1/4	10
13	21	6
20	21 1/2	3
4 3/5	18 3/4	18
6 3/5	19 3/4	12,5
10	20 3/4	7,5
18 1/5	21 1/4	4

Segundos	μA	Con. en mol, 1 × 1
4	14 1/2	42
6	16	26
8	16 3/4	18
12	17 3/4	11
27 4/5	18 3/4	4
40 2/5	19	2,5
4 1/5	14 3/4	40
7 4/5	16 7/8	19
11	17 1/2	12
19 2/5	18 1/2	6
27 2/5	18 3/4	4
39 2/5	19	2,5
4 4/5	15 1/4	34
6 2/5	16 1/4	23
8	16 3/4	18
14	18	9
19 4/5	18 1/2	6
27 4/5	18 3/4	4

Tiempo : dos años

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

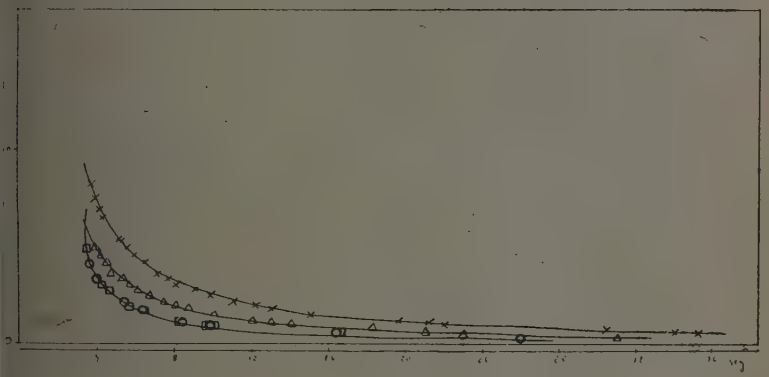
Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10⁴
4	16 3/4	35
7 3/5	19	17
11	20	11
19 3/5	21	6
34	21 1/2	3
4 1/5	17	33
5 4/5	18 1/4	23
8	19 1/4	15,5
12 1/5	20 1/4	10
21 1/5	21	6
35 2/5	21 1/2	3
3 3/5	16	42
6 2/5	17 3/4	27
9	19 1/2	14
13	20 1/2	9
22	21 1/8	5
35 1/5	21 1/2	3
3 4/5	16 1/2	38
7	18 3/4	18
9 4/5	19 3/4	12,5
15	20 3/4	7,5

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

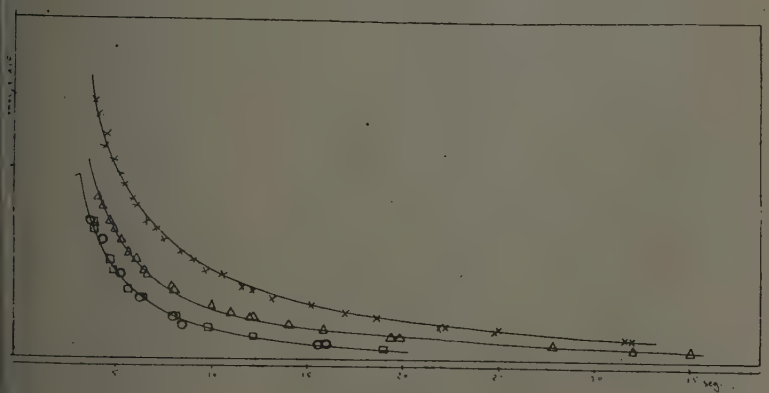
Segundos	μA	Con. en mol 1 × 10⁴
4 2/5	13 1/2	56
7 2/5	14 1/2	42
10 3/5	16 1/2	22
15 1/5	17 1/4	14
18 3/5	17 3/4	11
25	18 1/4	8
45 1/5	18 3/4	4
67	19	2,5
4	13	64
6 3/5	15	36
9	16	26
12 1/5	16 3/4	18
15 1/5	17 1/4	14
18 3/5	17 3/4	11
24 4/5	18 1/4	8
44 3/5	18 3/4	4
3 4/5	12 3/4	68
6	14 3/4	40
8 2/5	15 3/4	28
11 3/5	16 7/8	19
17	17 1/2	12

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10^4
30 $^2/_5$	21 $^1/_4$	4

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10^4
22 $^1/_5$	18	9
31 $^3/_5$	18 $^1/_2$	6
67	19	2,5
4 $^2/_5$	13 $^1/_4$	59
7	15 $^1/_2$	34
9 $^3/_5$	16 $^1/_4$	23
13 $^1/_5$	17	16
22	18	9
32	18 $^1/_2$	6
67 $^1/_5$	19	2,5



Gráfica A IV 1



Gráfica A IV 2

ACEITE V

Tiempo: un mes

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
4 1/5	16 3/4	35
7 2/5	19	17
11	20	11
17	21	6
34	21 1/2	3
3 3/5	16	42
5 3/5	18	25
8	19 1/4	15,5
12 1/5	20 1/4	10
18	21	6
4	16 1/2	38
6 2/5	18 1/2	21
8 3/5	19 1/2	14
13 1/5	20 1/2	9
17	21	6
22	21 1/8	5
23 1/5	21 1/4	4
4 2/5	17 1/4	31
6 2/5	18 1/2	21
9 3/5	19 3/4	12,5
14 2/5	20 3/4	7,5
22 1/5	21 1/8	5
39 2/5	21 1/2	3

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
4 1/5	14	49
6 4/5	16	26
9 1/5	16 3/4	18
13 2/5	17 3/4	11
17 1/5	18 1/4	8
29 2/5	18 3/4	4
37 3/5	19	2,5
4 4/5	14 1/2	42
7 3/5	16 1/2	22
11	17 1/4	14
17	18 1/4	8
21 2/5	18 1/2	6
29 1/5	18 3/4	4
40	19	2,5
4	13 3/4	52
6 3/5	15 3/4	28
8 4/5	16 7/8	19
12 2/5	17 1/2	12
15 4/5	18	9
21 1/5	18 1/2	6
29	18 3/4	4
42	19	2,5
4 2/5	14 1/4	46
7 2/5	16 1/4	23
10 1/5	17	16
15 3/5	18	9
29 2/5	18 3/4	4
42	19	2,5

Tiempo: tres meses

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
4 1/5	15 1/2	47
7 4/5	18	25
11	19	17
16 1/5	20	11
29	21	6
55	21 1/2	3

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
4 1/5	12	82
6 4/5	14	49
9	15	36
12 1/5	16	26
17 2/5	16 3/4	18
29 4/5	17 3/4	11

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10⁴
3 4/5	14 3/4	54
6 2/5	17 1/4	31
9	18 1/2	21
13	19 1/2	14
21 2/5	20 1/2	9
34	21 1/8	5
3 3/5	14 1/2	58
5 2/5	16 1/2	38
7 2/5	17 3/4	27
10 3/5	18 3/4	18
14 2/5	19 3/4	12,5
21 1/5	20 3/4	7,5
42 1/5	21 1/4	4
4 4/5	16	42
7 1/5	17 3/4	27
11 4/5	19 1/4	15,5
18	20 1/4	10
32	21	6

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10⁴
37 2/5	18 1/4	8
69 1/5	18 3/4	4
4 3/5	12 1/2	73
8	14 1/2	42
10 2/5	15 1/2	31
14 1/5	16 1/2	22
21 3/5	17 1/4	14
27	17 3/4	11
33 2/5	18	9
37	18 1/4	8
48 3/5	18 1/2	6
69 4/5	18 3/4	4
3 4/5	11 3/4	88
6 2/5	13 3/4	52
8 1/5	14 3/4	40
11 3/5	15 3/4	28
16 2/5	16 3/4	18
25	17 1/2	12
32 2/5	18	9
47 4/5	18 1/2	6
4 3/5	12 1/4	77
7 1/5	14 1/4	46
10	15 1/4	34
13 3/5	16 1/4	23
19 3/5	17	16
24 1/5	17 1/2	12
37 2/5	18 1/4	8
48	18 1/2	6
70	18 3/4	4

Tiempo: un año

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10⁴
4	13 3/4	69
7	16	42
9 3/5	17 1/4	31
14 2/5	18 1/2	21
21 2/5	19 1/2	14
33 3/5	20 1/2	9
55	21 1/8	5
3 3/5	13 1/4	78
6 1/5	15 1/2	47

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 × 10⁴
5	11	105
8 2/5	13	64
11	14	49
14 4/5	15	36
20 3/5	16	26
30 1/2	16 3/4	18
49 2/5	17 3/4	11
68 2/5	18 1/4	8
4 2/5	10 1/2	120

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
8 2/5	16 3/4	35
12	18	25
17 1/5	19	17
28	20	11
50	21	6
4 3/5	14 1/4	62
6 3/5	15 3/4	44,5
9	17	33
13 1/5	18 1/4	23
19 1/5	19 1/4	15,5
29 4/5	20 1/4	10
55 1/5	21	6
3 4/5	13 1/4	78
5 3/5	15	51
7 2/5	16 1/2	38
10 2/5	17 3/4	27
16 3/5	18 3/4	18
23 3/5	19 3/4	12,5
50 4/5	20 3/4	7,5
77 1/5	21 1/4	4

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times$
7 2/5	12 1/2	73
9 2/5	13 1/2	56
12 4/5	14 1/2	42
17	15 1/2	31
24 2/5	16 1/2	22
39 1/5	17 1/4	14
50	17 3/4	11
61 1/5	18	9
69	18 1/4	8
140	18 3/4	4
4 4/5	10 3/4	114
8	12 3/4	68
10 2/5	13 3/4	52
13 1/5	14 3/4	40
19 1/5	15 3/4	28
28 4/5	16 3/4	18
44 3/5	17 1/2	12
60 1/5	18	9
67 2/5	18 1/4	8
92	18 1/2	6
5 2/5	11 1/4	100
7 2/5	12 1/2	73
9 1/5	13 1/4	59
11 4/5	14 1/4	46
16	15 1/4	34
23 2/5	16 1/4	23
34	17	16
45	17 1/2	12
59	17 3/4	11
66 1/5	18	9
68	18 1/4	8
92 1/5	18 1/2	6

Tiempo: dos años

$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
4 4/5	12	98
7	13 3/4	69
11 2/5	15 1/2	47
16 4/5	16 3/4	35
23 4/5	18	25
36 2/3	19	17

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

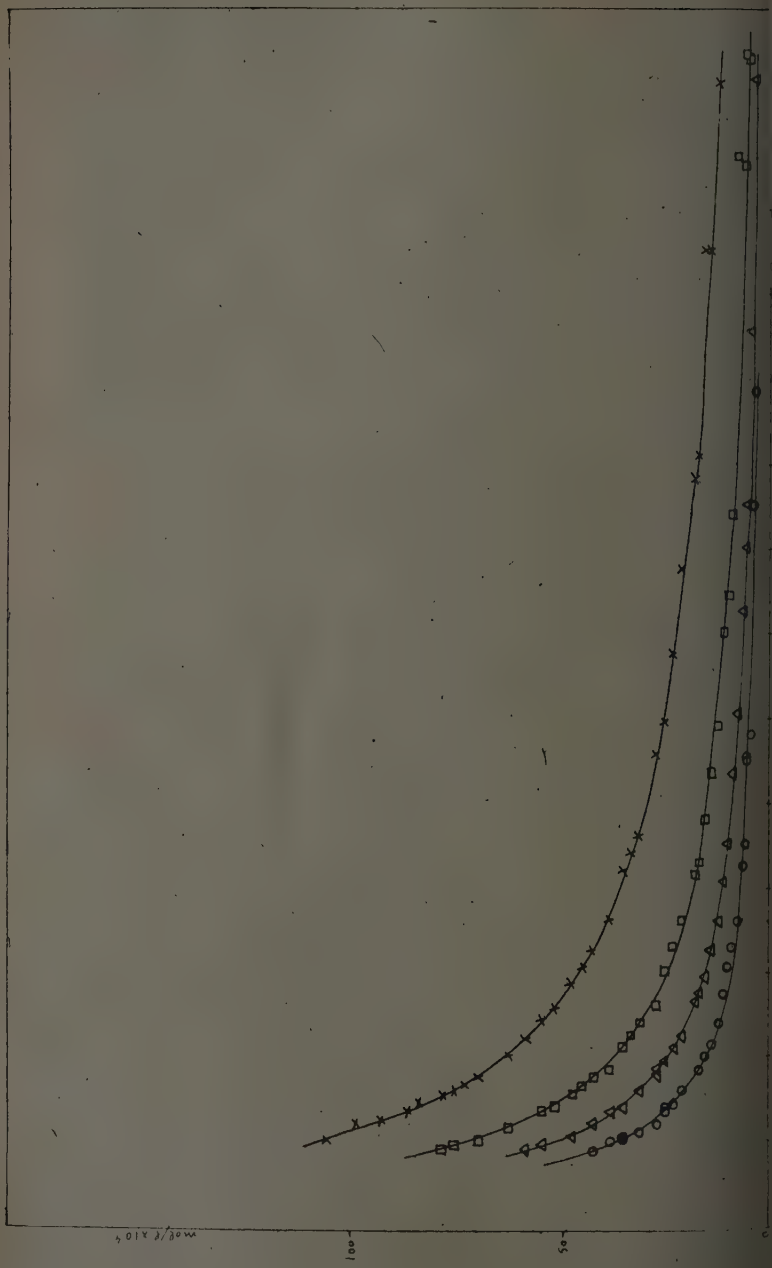
Segundos	μA	Con. en mol/l $\times 10^4$
6	10	142
8 3/5	11	105
11 3/5	12	82
16 2/5	13	64
22	14	49
31 2/5	15	36

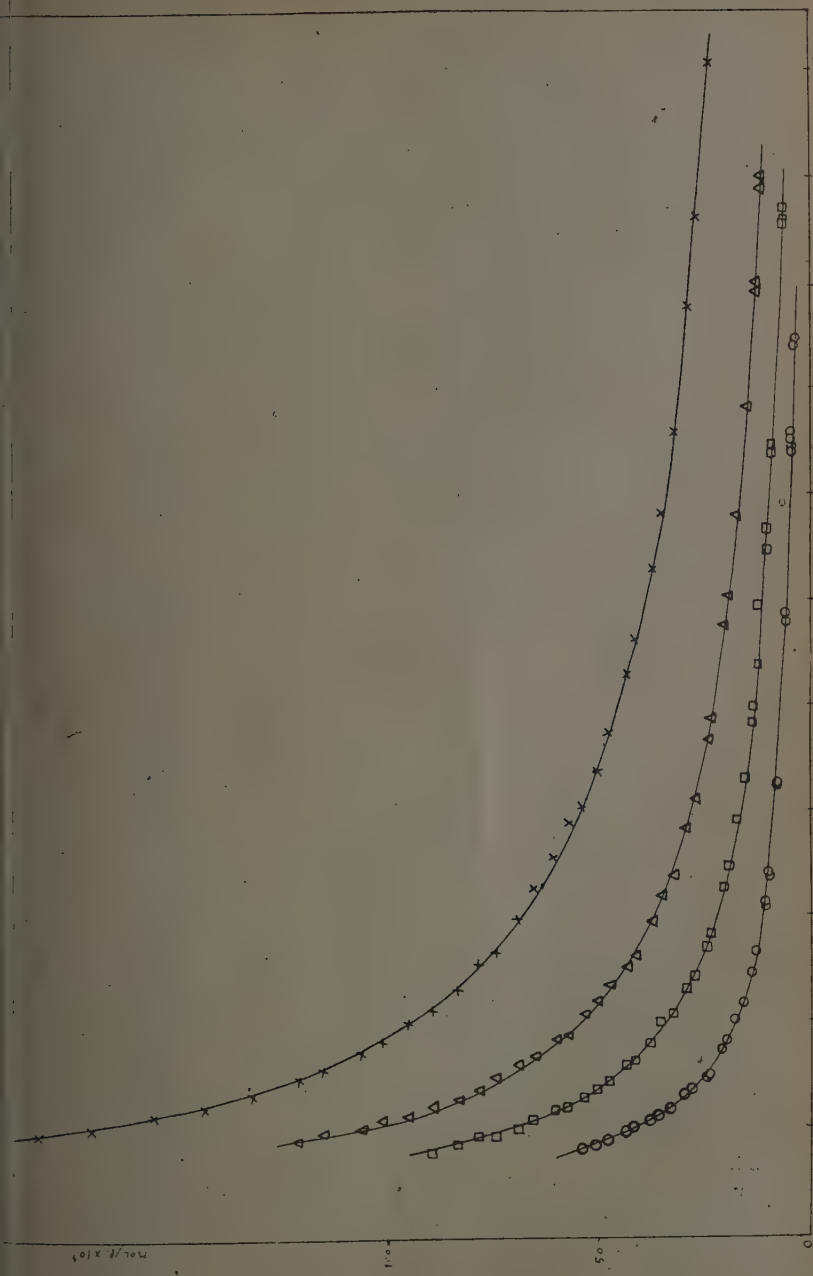
$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
53	20	11
139 2/5	21	6
5 2/5	12 1/2	86
8	14 1/4	62
9 4/5	14 3/4	54
13	16	42
18 2/5	17 1/4	31
31	18 1/2	21
46	19 1/2	14
85	20 1/2	9
4	11 3/4	105
6 2/5	13 1/4	78
10 1/5	15	51
14 2/5	16 1/2	38
22 1/5	17 3/4	27
35 1/5	18 3/4	18
53 4/5	19 3/4	12,5
121 1/5	20 3/4	7,5
5	12 1/4	92
8 4/5	13 1/2	73
12 1/5	15 3/4	44,5
17 3/5	17	33
27	18 1/4	23
46	19 1/4	15,5
74 2/5	20 1/4	10

$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.

Segundos	μA	Con. en mol/1 $\times 10^4$
48 1/5	16	26
74 2/5	16 3/4	18
101 1/5	17 1/4	14
136 2/5	17 3/4	11
170 4/5	18	9
5	9 1/2	168
7 2/5	10 1/2	120
10	11 1/2	94
13 2/5	12 1/2	73
18 3/5	13 1/2	56
26 3/5	14 1/2	42
38	15 1/2	31
58 1/5	16 1/2	22
101	17 1/4	14
136	17 3/4	11
4 3/5	9 1/4	182
6 3/5	10 1/4	131
9 1/5	11 1/4	100
12 4/5	12 1/4	77
18	13 1/4	59
23 4/5	14 1/4	46
34 1/5	15 1/4	34
55 2/5	16 1/4	23
84 3/5	17	16
120	17 1/2	12
136	17 3/4	11
170 3/5	18	9
4	9	200
7 4/5	9 3/4	154
10 3/5	11 3/4	88
15	12 3/4	68
20 1/5	13 3/4	52
28 1/5	14 3/4	40
44	15 3/4	28
70	16 3/4	18
101	17 1/4	14
136	17 3/4	11
200	18 1/4	8





Gráfica V 2

INDICES DE ACIDEZ Y DE IODO

ACEITE	Grado de acidez	Indice de iodo
I	0,4	85,2
II:		
Un mes	0,4	84,8
Tres meses	0,4	84,6
Un año	0,4	84,2
Dos años	1,4	85,0
III:		
Un mes	0,4	84,2
Tres meses	1,2	85,2
Un año	1,6	83,2
Dos años...	1,6	82,4
IV:		
Un mes	0,4	85,2
Tres meses	0,6	83,6
Un año	2,2	82,4
Dos años...	4,6	80,8
V:		
Un mes	2,2	84,0
Tres meses	4,8	84,6
Un año	7,6	83,2
Dos años...	8,4	82,6

DISCUSION

No es nuestro propósito, por ahora, hacer un riguroso análisis cinético de las reacciones estudiadas experimentalmente. Su mecanismo debe ser el de una reacción en cadena, ya que se trata de una adición de halógeno en presencia de la luz. Pero por ser el aceite de oliva un cuerpo complejo, así como por verificarse la reacción en fase líquida y en presencia de un disolvente, el mecanismo de la misma debe estar perturbado en tal forma que no creemos fácil llegar a conclusiones incontrovertibles en un análisis tal. De todas formas, los resultados obtenidos en estas mismas reacciones a otras temperaturas nos permitirán abordar esta cuestión, formulando algunas hipótesis sobre la misma.

En este trabajo aspiramos a encontrar algunas variaciones cinéticas en la adición de bromo, numéricamente representables, para con ellas descubrir las alteraciones del aceite de oliva, habida cuenta de la historia del mismo. No hemos planeado este trabajo para estudiar la activación del aceite bajo el efecto

ciertas radiaciones determinadas, ni hemos medido la cantidad de luz ab-bida por los aceites iluminados (en las citas bibliográficas indicamos lo que sobre estos asuntos). Por ello, los aceites envasados con el propósito de udiar la acción de la luz sobre ellos se tuvieron sobre una mesa del labo-rio todo el tiempo que duraron las experiencias.

Al estudiar los datos cinéticos y las gráficas concentración-tiempo, obteni-a partir de ellos, puede observarse que, en la parte de la reacción cuyo scurso puede seguirse, la disminución de la concentración de bromo con iempo sigue una marcha regular. Las discrepancias gráficas entre los pun-experimentales y las curvas continuas trazadas deben atribuirse a errores, itables con el método seguido.

Si tomamos como tipo de comparación las curvas correspondientes al acei-I, pueden observarse, los siguientes hechos experimentales:

Aceite II. (Envasado sin luz, ni aire.).—Los puntos experimentales corres-dientes a experiencias efectuadas pasados un mes, tres meses y un año del asado caen sobre una curva que, a su vez, teniendo en cuenta los errores erimentales, es igual a la correspondiente al aceite I. La curva correspon-nte a los dos años es distinta de las anteriores y acusa una mayor lentitud la reacción.

Aceite III. (Envasado sin luz y con aire.).—La curva correspondiente al mes ncide con la del aceite I. Las curvas correspondientes a tres meses, un año los años van representando un fenómeno progresivamente más lento. Las vas están claramente separadas unas de otras.

Aceite IV. (Envasado con luz y sin aire.).—Las curvas concentración-tiempo respondientes al mes y los tres meses se confunden con las del aceite I. La va correspondiente al año ya representa una velocidad menor y aun se aleja s la correspondiente a dos años.

Aceite V.—Todas las curvas están diferenciadas entre sí y con la del acei-I. Cada una representa una velocidad tanto más lenta, cuanto mayor es el mpo transcurrido. La diferencia es, además, notoria.

Podemos dar una idea cuantitativa de estos hechos experimentales, viendo cada caso, el tiempo empleado en producirse la reacción de una determinada centración actual de bromo en una proporción dada.

A la vista de los resultados experimentales y como ejemplo damos a conti-ación un cuadro conjunto:

TABLA IX

	$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l			$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l		
	$c_1 = 20 \times 10^{-4}$ mol/l.; $c_2 = 5 \times 10^{-4}$ mol/l			$c_1 = 36 \times 10^{-4}$ mol/l.; $c_2 = 9 \times 10^{-4}$ mol/l		
	$\frac{c_0}{c_1} = 8$; $\frac{c_1}{c_2} = 4$			$\frac{c_0}{c_1} = 8$; $\frac{c_1}{c_2} = 4$		
	t_1	t_2	Δt	t_1	t_2	Δt
Aceite I...	3 4/5	9 3/5	5 4/5	3 3/5	9 1/5	5 3
Aceite II:						
Un mes..						
Tres meses..	3 4/5	9 2/5	5 3/5	3 3/5	9 1/5	5 3
Un año...						
Dos años	4 2/5	12 2/5	8	4 2/5	11 3/5	7 1
Aceite III:						
Un mes..	3 4/5	9 3/5	5 4/5	3 3/5	9 3/5	6
Tres meses..	4 1/5	11	6 4/5	4	11	7
Un año...	5 1/5	14 3/5	9 2/5	5 1/5	14 1/5	9
Dos años	7 1/5	20 4/5	13 3/5	7	19	12
Aceite IV:						
Un mes..	3 4/5	9 3/5	5 4/5	3 3/5	9 2/5	5 4
Tres meses..						
Un año...	4 3/5	14	9 2/5	4 3/5	14	9 2
Dos años	6 4/5	22	15 1/5	6 3/5	22	15 2
Aceite V:						
Un mes..	6 3/5	22	15 2/5	5 2/5	15 3/5	10 1
Tres meses..	9 2/5	34	24 3/5	9	32 2/5	23 2
Un año...	15 1/5	55	39 4/5	14 4/5	60 4/5	46
Dos años	32 2/5	162 2/5	130	31 3/5	170 4/5	139 1

Esta tabla nos demuestra que los tiempos de reducción de la concentración de bromo en iguales proporciones son independientes de la concentración inicial de bromo para cada aceite. Obsérvese que las curvas tituladas t_1, representan el tiempo de reducción a la octava parte de la inicial, los titulados t_2 el tiempo de reducción a la trigésimasegunda parte y los Δt el tiempo de reducción de la octava parte a su cuarta parte. De la tabla izquierda ($c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.) a la derecha ($c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l.) los valores son prácticamente los mismos, en una misma línea.

También pueden comprobarse los crecimientos de Δt al pasar el tiempo en mismo aceite, y para períodos iguales de tiempo las variaciones de un aceite otro. En el primer mes solamente ha variado el aceite V, a los tres meses III y el V, al año aún no ha variado el II y a los dos años han variado los, pero es bastante grande la diferencia entre todos los aceites y el V. ste crecimiento de Δt es progresivo a los dos años del II al V.

Haciendo el cálculo aproximado de la concentración de aceite, tomado como fuese oleína pura, teniendo en cuenta que cada molécula de éste puede absorber tres moléculas de bromo, tomando la molécula gramo de éste como equivalente, encontramos que la concentración es de 5297×10^{-4} eq. g./l. Como se añade a 10 cm³ de esta solución 1 ó 2 cm³ de la de bromo de concentración 60×10^{-4} eq. g./l. la proporción aproximada en equivalentes es de $\frac{5297}{176}$ $\frac{5297}{352}$, es decir, es muy superior la cantidad de aceite. A la vista de éste de los resultados consignados en la tabla IX, así como la independencia de velocidades con la concentración inicial de aceite, podría sospecharse una acción pseudomonomolecular. Para comprobar tal extremo hemos hecho los lculos correspondientes a la fórmula

$$k = \frac{1}{t_1} \ln \frac{a_1}{a_1 - x_1}$$

ra todos los casos. No se encuentran valores constantes de k, sino valores temáticamente decrecientes, como prueban los dos cuadros siguientes, representativos de los dos casos extremos:

TABLA X

Aceite I

a	t	$\frac{a}{a-x}$	Δt	k	a	t	$\frac{a}{a-x}$	Δt	k
160	0				293	0			
		8	3 4/5	0,54			8	3 4/5	0,54
20	3 4/5				36	3 4/5			
		2	2	0,34			2	1 4/5	0,38
10	5 4/5				18	5 3/5			
		2	3 4/5	0,18			2	3 3/5	0,19
5	9 3/5				9	9 1/5			

TABLA XI

Aceite V

Aceite V (dos años)

c	t	$\frac{a}{a-x}$	Δt	k	c	t	$\frac{a}{a-x}$	Δt	k
160	0				293	0			
		2	5	0,138			2	5 1/5	0,119
80	5				146	5 4/5			
		2	8 3/5	0,080			2	8 3/5	0,080
40	13 3/5				73	13 2/5			
		2	19 1/5	0,036			2	18 1/5	0,038
20	32 4/5				36	31 3/5			
		2	41 3/5	0,016			2	42 1/5	0,016
10	74 2/5				18	74 2/5			
							2	96 2/5	0,007
					9	170 4/5			

Nos pareció posible adaptar a nuestro caso la fórmula establecida por Chow (2) para encuadrar los resultados experimentales de la absorción de oxígeno por el aceite de linaza, en presencia de ciertos catalizadores de alto potencial de oxidación, citada en la parte bibliográfica de este trabajo. Puede suponerse que el propio catalizador en sus formas oxidada y reducida es el bromo libre y combinado, respectivamente. Como, en este caso, la concentración de OH es constante, la fórmula quedaría así:

$$-\frac{dc}{dt} = k\frac{c^{2/3}}{(c_0-c)^{1/3}}$$

en la que c_0-c representaría la concentración del dibromuro formado. Según esto el Br_2 sería catalizador de su propia adición y el $\dot{B}r$ ya adicionado sería el catalizador negativo.

Hemos aplicado esta fórmula, derivada de la de Chow, a nuestros resultados experimentales. Damos a continuación los resultados obtenidos para ... en el aceite I.

TABLA XII

Aceite I. $c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l.

$c \times 10^4$ mols/l	$c_0 - c \times 10^4$ mol/l	$\frac{dc}{dt} \times 10^4$ mol/l	$k \times 10^3$
27	133	33,8	41,3
17	143	8,5	14,5
14	146	4,1	8,0
10	150	3,0	7,4
9	151	1,9	5,0
6	154	1,0	3,5
3	157	0,2	1,1

En éste y todos los cuadros análogos se observa una variación de k en el sentido de hacerse sistemáticamente menor al ir avanzando la reacción. Las variaciones se hacen aún mayores que en los valores de k supuesta la reacción monomolecular. No nos parece extraño este comportamiento ya que suponer un orden determinado es prejuzgar gratuítamente una forma de realizarse la reacción, y ésta, por las razones apuntadas antes, debe estar perturbada por muchos factores. Es muy probable que, al ir alterándose el aceite, la diferente velocidad de absorción de bromo no obedezca solamente a la variación de una constante de velocidad, sino que esa variación obedezca a razones más íntimamente ligadas con las circunstancias químicas y energéticas del aceite que se estudia, lo que ha de traducirse en un cambio en el orden de la reacción. Además, ni aun en la misma reacción hay razones serias para suponer que el orden permanece constante en todo su transcurso.

Analizando las diferencias teóricas entre la adición de oxígeno, estudiada por Chow, y la adición de bromo, considerada por nosotros en este trabajo, complicada por la naturaleza enranciada de los aceites II, III, IV y V, es de esperar que los exponentes de las fórmulas en uno y otro caso no sean los mismos, aunque se considerara solamente el distinto mecanismo de adición.

Por ello hemos buscado variar los exponentes de la ecuación de Chow a valores más justificados teóricamente. Y, en efecto, analizando las curvas experimentales correspondientes, hemos encontrado que se rigen por una ecuación de la forma:

$$-\frac{dc}{dt} = k\frac{c^h}{(c_0 - c)^2}$$

donde h toma los valores desde 2,3 a 1,2 en los aceites I al V (dos años), que son los casos límites considerados.

Las siguientes tablas nos dan el grado de concordancia de esta ecuación con nuestros datos experimentales:

TABLA XIII

Aceite I $c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l. $h = 2,3$

$c \times 10^4$	$(c_0 - c) \times 10^4$	$\frac{dc}{dt} \times 10^4$	$k \times 10$
27	133	33,8	4,835
17	143	8,5	4,075
14	146	4,1	3,202
10	150	3,0	5,361
9	151	1,9	4,385
6	154	1,0	6,099
3	157	0,2	6,244

TABLA XIV

Aceite V (dos años) $c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l. $h = 1,2$

$c \times 10^4$	$(c_0 - c) \times 4$	$\frac{cd}{dt} \times 10^4$	$k \times 10$
98	62	16,8	4,175
69	91	5,1	4,160
47	113	2,3	4,585
35	125	1,1	3,822
25	135	0,7	4,248
17	143	0,3	3,246
11	149	0,2	3,960
6	154	0,1	4,378

Como los datos cuya precisión conocemos son los correspondientes a concentración-tiempo seguiremos la discusión con ellos.

Hemos hecho una representación logarítmica de los resultados experimen

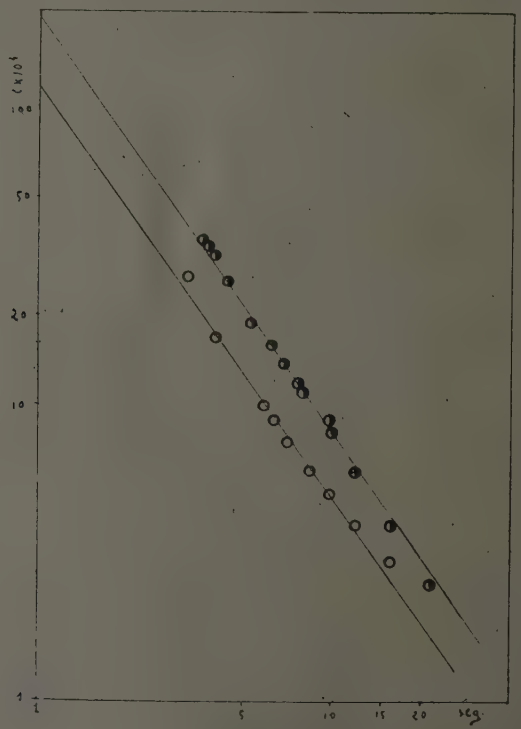


Figura núm. 2

les encontrados, tomando tiempos en abscisas y concentraciones actuales de omo en ordenadas. Estos datos se ajustan, dentro de ciertas limitaciones de- das a los errores experimentales, a una recta. Incluímos en esta comunica- ón las logarítmicas correspondientes al aceite I, a las dos concentraciones iciales utilizadas (fig. 2) y al aceite V, en sus cuatro tiempos (fig. 3). (Cur- s 1, un mes; 2, tres meses; 3, un año, y 4, dos años.)

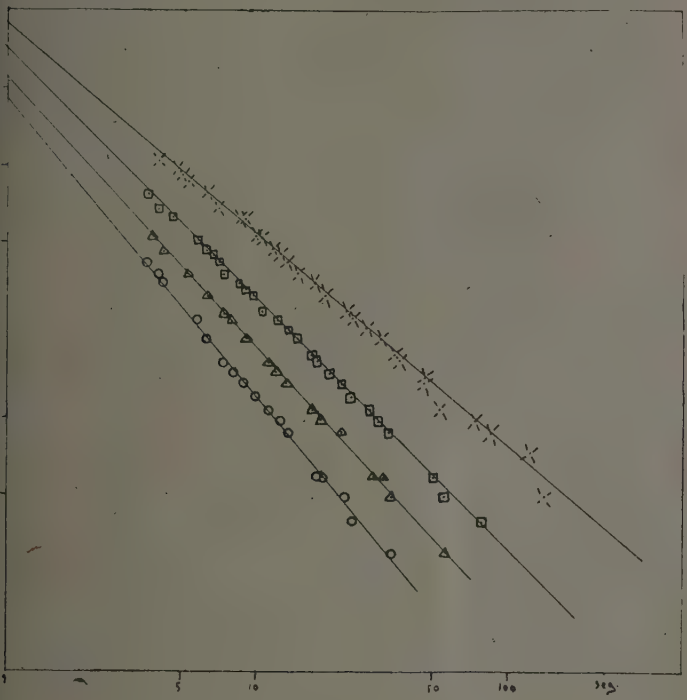


Figura núm. 3

Puede aceptarse, por tanto, que la variación de la concentración con el mpo obedece a una ecuación de la forma

$$\log c = -\frac{1}{n}\log t + \log K$$

lo que es lo mismo:

$$c = K\, t^{-\frac{1}{n}}$$

Naturalmente que esta ecuación es de tipo empírico y carece de sentido ra el valor $t=0$. Sin embargo, esta extrapolación no tiene interés en este so, ya que las observaciones experimentales comienzan a hacerse cuando ya

ha transcurrido gran parte de la reacción y, por tanto, de la primera parte de ellas poco podemos asegurar.

Hechas estas representaciones para todos los casos y calculados los valores numéricos encontramos:

TABLA XV

Constantes de la expresión: $c = Kt^{-\frac{1}{n}}$

Aceite I (ensayos inmediatos a la extracción)

$K \times 10^4$	130	231
n	0,67	

Aceite II (sin luz y sin aire)

	un mes		tres meses		un año		dos años	
$K \times 10^4$	130	230	129	234	134	230	162	292
n	0,67		0,67		0,67		0,70	

Aceite III (sin luz y con aire)

	un mes		tres meses		un año		dos años	
$K \times 10^4$	132	229	153	275	190	342	287	516
n	0,68		0,70		0,73		0,73	

Aceite IV (con luz y sin aire)

	un mes		tres meses		un año		dos años	
$K \times 10^4$	128	235	130	228	132	237	170	306
n	0,67		0,67		0,80		0,87	

Aceite V (con luz y aire)

	un mes		tres meses		un año		dos años	
$K \times 10^4$	170	306	225	405	285	504	355	639
n	0,80		0,92		1,01		1,20	

Los valores $K \times 10^4$ de la tabla precedente corresponden a los valores $=160 \times 10^{-4}$ mol/l. y $c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l., respectivamente. Obsérvese el paralelismo entre las variaciones de K y n y las estudiadas anteriormente para los períodos de reacción. La variación se presenta en el aceite II a los dos años, en el aceite III a los tres meses, en IV al año, y en el V al mes.

Para poder dar algún significado al valor K hallado, es posible descomponerlo en la forma $K = kc_0$, con lo que encontramos un valor k independiente de la concentración inicial, según demuestra el cuadro siguiente:

TABLA XVI

Valores de $k \times 10^5$

	$c_0 = 160 \times 10^{-4}$ mol/l	$c_0 = 293 \times 10^{-4}$ mol/l	MEDIA
Aceite I.	8,12	7,88	8,00
Aceite II:			
n mes.	8,12	7,85	7,98
res meses.	8,06	7,98	8,02
n año.	8,37	7,85	8,11
os años	10,12	9,96	10,04
Aceite III:			
n mes.	8,25	7,81	8,03
res meses.	9,56	9,38	9,97
n año.	11,87	11,67	11,77
os años	17,87	17,40	17,66
Aceite IV:			
n mes.	8,00	8,02	8,01
res meses.	8,12	7,78	7,95
n año.	8,25	8,09	8,17
os años	10,62	10,44	10,53
Aceite V:			
n mes.	10,62	10,44	10,53
res meses.	14,06	13,82	13,94
n año.	17,81	17,20	17,50
os años	22,18	21,80	21,99

Dentro de las limitaciones de tipo teórico que se han establecido antes, podemos aceptar que al derivar la ecuación empírica

$$c = c_0 k t^{-\frac{1}{n}}$$

representativa de la segunda mitad, como máximo, del proceso químico de la adición de bromo, obtenemos la velocidad del proceso. Entonces:

$$-\frac{d c_t}{d t} = \frac{c_0 k}{n} t^{-\frac{n+1}{n}}$$

o bien en función de c:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{c^{n+1}}{n c_0^{\,n} k^n}$$

que puede escribirse:

$$v = \frac{M}{c_0^{\,n}} c^{n+1}$$

en la que M es una constante. Según esta ecuación el proceso sería de orden $n+1$, lo que supone que en las reacciones estudiadas varía el orden desde 1,6 a 2,20.

Es posible así hacer el cálculo de las dos constantes cinéticas de la reacción, M y n.

Estos valores están recopilados en la tabla siguiente:

TABLA XVII

	$n+1$	$k \times 10^5$	M
Aceite I..	1,67	8,00	3,707
Aceite II:			
Un mes.	1,67	7,98	3,464
Tres meses.	1,67	8,02	3,453
Un año.	1,67	8,11	3,672
Dos años	1,70	10,04	2,842
Aceite III:			
Un mes.	1,68	8,03	3,567
Tres meses.	1,70	9,97	2,899
Un año.	1,73	11,77	2,265
Dos años	1,73	17,66	1,684
Aceite IV:			
Un mes.	1,67	8,01	3,703
Tres meses.	1,67	7,95	3,721
Un año.	1,80	8,17	2,329
Dos años...	1,87	10,50	1,482
Aceite V:			
Un mes.	1,80	10,50	1,901
Tres meses.	1,92	13,94	0,939
Un año.	2,01	17,50	0,549
Dos años...	2,20	21,99	0,294

No hay inconveniente en tomar las variaciones de estas constantes cinéticas como medida de las variaciones del grado de enranciamiento de los aceites. De

las formas la discusión subsiguiente podrá hacerse, el menos en su parte fun-mental, a base de los períodos de reacción calculados antes.

No hay razones para creer en una influencia decisiva sobre la velocidad de sorción de bromo debida a la acidez, ya que el grupo COOH formado se en-entra suficientemente lejos del doble enlace para ello. Los trabajos de Ryohei da y colaboradores (16) demostraron que esa influencia es notable nada más e cuando el grupo carboxilo está en posición adyacente al doble enlace.

Puede observarse que, dentro de las pequeñas variaciones del índice de iodo, hay ni paralelismo entre variación del mismo y la de la velocidad. Un mejor uerdo, por lo menos en los aceites sometidos al aire, hay entre velocidad e dice de acidez. Obsérvese, sin embargo, que cuando aun no ha empezado a ecer la acidez y la variación del índice de iodo es despreciable, ya la velocidad cambiado. Y en aceites en que el índice de iodo prácticamente casi no ha mbiado, las características organolépticas de olor y sabor del aceite son ya s de un franco enranciamiento. Bien es verdad que, en las condiciones en que abajamos, la concentración de enlaces etilénicos es indiferente, por lo menos nsiderados independientes unos de otros, porque las condiciones son tales ue no influye la concentración de aceite. Es fácil comprender, entonces, que s variaciones de velocidad deben depender de un estado especial de la molécula.

Si tenemos en cuenta que el enranciamiento afecta fundamentalmente a una rturbación del enlace etilénico, debemos aceptar que empieza en uno o dos de s tres que contiene la oleína y precisamente aquél o aquéllos más fácilmente acables. Si esto es así, se comprende la mayor dificultad de reacción del bro-o con este tipo de moléculas. De esta forma, ya no representa el enrancia-iento solamente una menor concentración de dobles enlaces, sino un estado pecial de la molécula con menor reaccionabilidad. En estas condiciones, la nstante de choque y la energía de activación varían en el sentido de hacer enor la constante de velocidad. De otra parte, una molécula de oleína no afec-da reacciona con tres de bromo, mientras que estando afectada reacciona con na. Es decir, la molecularidad de la reacción sería $1+{}^1/_3$, $1+{}^1/_2$ ó $1+1$, según caso. De una forma cualitativamente paralela debe variar el orden de la re-cción. En efecto, pasa de 1,67 a 2,20.

El paralelismo cualitativo entre acidez y enranciamiento encontrado no debe terpretarse como dato identificativo de ambos fenómenos, muy al contrario, s fácil comprender que la mayor acidez se presenta a consecuencia de la ac-ón catalítica que el ácido enranciado ejerce sobre la hidrólisis, por la variación ue, respecto al no enranciado, experimenta su constante de disociación.

Es aún más clara la falta de paralelismo entre constantes cinéticas e índices e iodo. De una parte, la mayor sensibilidad de los métodos cinéticos; de otra, técnica del índice de iodo, que exige un tiempo continuado de contacto, hasta onseguir el establecimiento de un equilibrio en presencia de exceso de reactivo. stas condiciones experimentales fuerzan la adición de iodo en tal grado, que pequeña concentración relativa de moléculas afectadas por el enranciamiento, o puede casi hacerse notar en una constante afectada de errores experimentales e un orden, probablemente, igual o superior al de la variación. Esto explica, demás, la poca eficacia de los numerosos procedimientos estáticos de determi-ación experimental del enranciamiento, especialmente colorimétricos.

Todas estas consideraciones podemos resumirlas en las siguientes conclusiones:

1.ª La velocidad de adición de bromo al aceite de oliva se rige por las ecuaciones (análogas a la de Chow) siguientes:

$$-\frac{dc}{dt} = k\frac{c^{2\cdot 3}}{(c_0-c)^2} \quad \text{y} \quad -\frac{dc}{dt} = k\frac{c^{1\cdot 2}}{(c_0-c)^2},$$

válidas para los casos límites de aceites sin enranciar o enranciados, respectivamente, considerados por nosotros.

2.ª La acción del bromo sobre el aceite de oliva se entorpece cuando éste se enrancia, lo que se pone de manifiesto en una disminución de la velocidad de reacción, medida por los períodos de reacción. Asimismo, se observa una disminución en el exponente negativo $\frac{1}{n}$ de la función logarítmica que expresa las variaciones de la concentración de bromo con el tiempo:

$$c = c_0 k t^{-\frac{1}{n}}$$

3.ª En la reacción del bromo sobre el aceite de oliva, se observa un aumento gradual del orden de la reacción, que es proporcional al grado de enranciamiento del aceite.

4.ª El enranciamiento se inicia en moléculas que no modifica nada más que parcialmente. Después, continúa atacando nuevas moléculas, en vez de completar el ataque de las ya afectadas.

5.ª La acción del tiempo o vejez del aceite en ausencia de luz y aire (dentro del intervalo de dos años) ejerce poca variación en la velocidad de adición de bromo y en el orden de la reacción.

6.ª La acción que ejerce la luz, en ausencia del aire, sobre la velocidad de adición del bromo es mucho más pronunciada que la del aire en ausencia de la luz, como corresponde a una variación del número n de la función logarítmica de 0,70 a 0,87, mientras que en el segundo caso varía de 0,70 a 0,73.

7.ª La acción conjunta de la luz y del aire, sobre la velocidad de adición del bromo, está notablemente incrementada con relación a los casos aislados, antes citados, como corresponde a un aumento del referido número n de 0,70 a 1,20.

8.ª Se observa, igualmente, en los aceites enranciados, que hemos estudiado, un paralelismo marcado entre enranciamiento y grado de acidez, como corresponde a la mayor acción catalítica que la molécula de ácido enranciado, inicialmente libre, ejerce sobre la hidrolisis.

9.ª El índice de iodo encontrado en los aceites enranciados considerados, no está relacionado con el grado de enranciamiento (dentro de los límites de éste que hemos estudiado).

10.ª Se confirman las acciones que ejercen la luz y el aire, independiente o conjuntamente, sobre las condiciones de vejez del aceite, con las que se prueba que éste no cambia prácticamente, desde los puntos de vista que consideramos, cuando se mantiene en ausencia de luz y de aire.

11.ª Se ha encontrado experimentalmente en todos los casos una absorción

undaria de bromo por el aceite de oliva, que decrece gradualmente hasta o, pero en un tiempo no menor de veinticuatro horas, lo que se manifiesta áficamente en la parte final asintótica de todas las curvas.

Instituto A. de Gregorio Rocasolano.
Laboratorio de Química-Física.
Universidad de Sevilla.

BIBLIOGRAFIA

1) J. Biol. Chem. Loy. *69* (1934).

2) J. Am. Chem. Soc. 894, *56* (1934)

3) Ind. Eng. Chem. 167, *25* (1933).

4) Oil and Soap. 171, *14* (1937).

5) Proc. Roy. Soc. London. 175, *B. 108* (1931).
J. Soc. Chem. Ind. 146, *I. 52* (1933).

6) Biochem. Z. 304. *137* (1940)

7) Seifen siederztg. 312, *68* (1941).

8) J. Biol. Chem. 105, *91* (1931).
Z. physiol. Chem. 212, 234 (1932).

9) Bull. Mat. Grasses. 370, *15* (1931).

10) Fette und Seifen. 48, *60* (1941).

11) Chem. Umschau. 107, *41* (1934).
Bioch. Z. 286, *14* (1919).
Chem. Appar. 353, 369, *25* (1938).
J. Soc. Chem. Ind. 293, *55 T.* (1936).
Ref. Chem. Zentralb. 2461, *I. 3064* (1935).
Milch. Ztg. 215, *64* (1938).

12) Chemie der Fettel. 440, I (1936).
Ion. 11, *1* (1941).

13) Biochem. Journ. 80, *22* (1928).
Biochem. Z. 200, 201, 202, 246 (1928).
Biochem. Z. 204, 253 (1929).
Biochem. Z. 151, 370 (1934).
Helv. Chem. Acta. 25, *3* (1942).
Margarine Ind. 4 (1933).
Milchwirts chaft Literaturber. 76 (1933).
Food. Res. 97, *2* (1937).

(14) J. Soc. Chem. Ind. 411, *41 T* (1932).
Ind. Eng. Chem. 341, *22* (1930).
J. Biol. Chem. 141, *90* (1931).
J. Soc. Chem. Ind. Japan. (Supp). 203, *40 B* (1937).
J. Dairy. Sci. 265, *20* (1937).
Ref. Chem. Zentral. (1938).

(15) Estos ANALES, 735, *43* (1947).

(16) Sci. Papers. Int. Phys. Chem. Research (Tokio). 596, 618, *34* (1938).
Ref. C. A. 7911, *32* (1938).

APLICACIONES ANALITICAS DE LA O-DIANISIDINA. REACCIONES DE OXIDACION, *por* F. BUSCARONS UBEDA Y E. LORIENTE GONZALEZ.

SUMMARY

In the present article the oxidation reactions which permit the use of dianisidine as a reagent for the qualitative determination of those ions or oxidizing agents with which it gives depending on the medium intensy blue red coloured reactions, namely: lead, gold, cerium, vanadium, manganese, manganate, chromate, persulphate, ferricyanide, cyanide, osmic acid and halogens, are described.

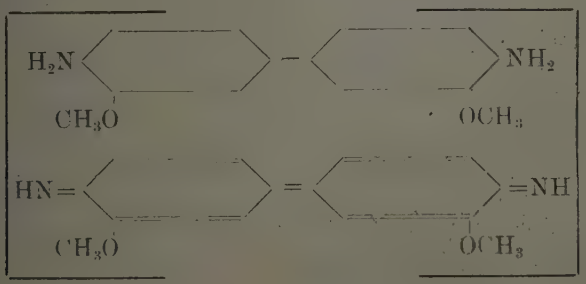
The techniques employed and the sensitivity of the reactions are given in each case.

En una serie de trabajos que se han ido publicando en esta Revista (1) hemos ido dando cuenta de las aplicaciones cualitativas y cuantitativas de la o-dianisidina, basadas en reacciones de precipitación, en las que esta base orgánica se comporta de modo algo diferente a su análoga la bencidina—tal como era de esperar, debido a la presencia de los dos grupos metoxilo—, pues a diferencia de ésta, da un sulfato soluble y un molibdato bastante insoluble.

En el presente damos cuenta de las reacciones cualitativas basadas en procesos de oxidación en las que, en cambio, el comportamiento de ambas aminas es análogo, variando únicamente la sensibilidad.

Gran número de agentes oxidantes producen, actuando sobre la dianisidina, coloraciones azules que, en muchos casos, pueden ser características y que presentan en algunos sensibilidades extraordinarias.

El producto coloreado posee composición análoga a la del compuesto meriquinoide estudiado por Schlenk para la bencidina, siendo, por tanto, el siguiente:



Estos compuestos azules pasan a rojos intensos al acidificar.

A continuación estudiamos las reacciones con algunos cation y aniones, indicando las técnicas que han resultado más recomend bles, así como su sensibilidad y especificidad.

Reactivo: o-dianisidina

Para todas estas reacciones, el reactivo se ha preparado tomand un gramo de o-dianisidina, agregándole unos 2 c.c. de ácido ac tico y calentando hasta disolución de la base; se diluye despué hasta 100 c.c., y se filtra. Si la solución resultase coloreada, debid a la que o-dianisidina estuviese ya algo oxidada, se agita la dis lución reactivo con un poco de carbón animal y se filtra, repitiend el tratamiento hasta que la disolución quede incolora o ligerísima mente coloreada. En este trabajo, lo mismo que en los precedente mente publicados, hemos empleado o-dianisidina técnica de la cal dad empleada industrialmente para la fabricación de colorante azoicos, que nos ha sido amablemente facilitada por la Fabricació Nacional de Colorantes y Explosivos, S. A. y por Unicolor, S. A

Plomo

Las sales de plomo (II) oxidadas a plomo (IV), actúan sobr o-dianisidina, produciendo la coloración verde azulada del com puesto meriquinoide.

Mecanismo de la reacción.—Se procede primeramente a la oxi dación del plomo al estado tetravalente, según la ecuación

$$Pb(OH)_2 + 2KOH + H_2O_2 = 3H_2O + Pb{=}O{<}{}^{OK}_{OK}$$

El Pb (IV) actúa sobre la o-dianisidina produciendo el com puesto meriquinoide.

Técnica de la investigación.

En tubo de centrífuga.—Se introduce en un tubo de centrífug 1 c.c. de la solución a analizar, se agrega 1 c.c. de solución d KOH y después 0,5-1 c.c. de H_2O_2, se espera unos dos o cinc minutos (10-20 si la solución es muy diluída). El precipitado d plumbato que se habrá formado se separa por centrifugación y s lava una vez con agua destilada fría. Se añade 1 c.c. del reactiv

dianisidina, se agita el contenido del tubo y después de unos tantes aparecerá en el líquido que sobrenada, y previa centrifución si fuera necesario, la coloración azul.

Sobre papel de filtro.—Se trata una gota de la solución problerta, depositada sobre un papel de filtro, con otra gota de solución KOH y otra de H_2O_2.

Aparecerá, en el caso de haber plomo, una mancha parda de lumbato, que se lava con una o dos gotas de agua destilada, y se oloca próxima a ésta una de solución del reactivo o-dianisidina: parece en la zona de contacto la coloración azul característica.

Sensibilidad y especificidad:

A la gota: $10^{-3,7}$ $(1:5\times10^3)$.

En tubo de centrífuga: $10^{-4,7}$ $(1:5\times10^4)$.

Todos los agentes oxidantes fuertes: CrO_4'', MnO_4', VO_3', OsO_4'', Ce(IV), Au(III), Fe(III), dan reacciones semejantes y, or tanto, deben estar ausentes. El manganeso (II) interfiere igualnente por producir una reacción en todo análoga. Los molibdatos y olframatos retrasan considerablemente la reacción y, en todo caso, n presencia de éstos hay que agregar un exceso del reactivo para ue se produzca la coloración correspondiente. El Cr(III), el Cu(II), n grandes proporciones molestan por su coloración propia. Gran úmero de otros metales como la plata, mercurio, bismuto, etc., prolucen reacciones análogas en las condiciones dichas.

Reactivos: Hidróxido potásico 2N.
Solución de H_2O_2.
Reactivo o-dianisidina.

ORO

Las sales de oro (III), oxidan a la o-dianisidina en medio neutro con formación del compuesto azul verdoso ya indicado; si la solución está ligeramente ácida, como es lo corriente, la coloración que aparece es la roja.

Técnica de la investigación:

En tubo de ensayo.—Se introduce en un tubo de ensayo de 0,5-1 c.c. de la solución de Au(III) neutra y se añaden a continuación gotas del reactivo o-dianisidina. En estas condiciones aparece una coloración azul intensa que se puede virar al rojo con unas gotas de ácido clorhídrico, siendo la coloración roja más sensible que la azul verdosa.

Sobre papel de filtro.—Tocar el papel con una gota de la s de Au(III), y poner junto a ella otra gota de la solución reactivo aparece en la zona de contacto una coloración azul característic orlada de la roja; poniendo una gota de clorhídrico sobre la mancha azul vira al rojo lentamente.

Sensibilidad y especificidad.

Pueden reconocerse concentraciones hasta de $10^{-5,08}$ ($1:1,2\times10^5$) y si se acidula con el color rojo, puede apreciarse hasta concentración de $10^{-5,38}$ ($1:2,4\times10^5$). A la gota la sensibilidad es de 10^{-4} ($1:5\times10^4$).

Los metales Pb, Bi, Cd y As, no interfieren en la reacción en proporciones 100/1. Sb, Sn y Pt, rebajan la sensibilidad a $10^{-4,47}$ ($1:3\times10^4$), este último debido al color intenso propio. El Mo en medio ligeramente ácido, no interfiere en la proporción 100/1. El W rebaja la sensibilidad a $10^{-4,47}$ ($1:3\times10^4$) debido al precipitado que se forma. Los agentes oxidantes fuertes MnO_4^-, CrO_4^{--}, MnO_2, PbO_2, VO_3^-, OsO_4'', Ce^{++++}, entre otros, interfieren por dar reacciones análogas.

Reactivos necesarios: Solución acética de o-dianisidina.
Hidróxido sódico 2N.

CERIO

Agregando sobre unas gotas de Ce(IV), reactivo o-dianisidina, el catión de Ce(IV) es reducido al estado trivalente, mientras que la amina es oxidada a la forma meriquinoide señalada.

$$Ce(IV)+1(e)=Ce(III)$$

Método operatorio:

Hace falta ante todo proceder a la oxidación del Ce a catión tetravalente, ya que sólo es éste el que reacciona. El oxidante que se emplea para esto deberá no producir reacción sobre la o-diasinidina. Cumplen bien esta condición, el peróxido de sodio y el agua oxigenada, ya que éstos pueden eliminarse fácilmente por ebullición en medio ácido.

El método de operar es el siguiente:

En tubo de ensayo.—Se deposita en un microtubo de ensayo medio c.c. de la solución a analizar. Se agregan unos gramos de Na_2O_2, se comprueba la reacción del medio, si es alcalina, se acidula ligeramente, se hierve con objeto de destruir el agua oxige-

uda y se agregan algunas gotas del reactivo o-diasinidina y apa-cerá una coloración rojo intensa, caso de haber Ce(IV). Por el ontrario, si sobre un gran exceso de solución de o-dianisidina se agregan unas gotas de disolución de sal cérica, lo más neutra osible, la coloración que aparece es verde intensa.

Si a esta solución verde le agregamos un exceso de ácido, vira rojo intenso.

Sobre papel de filtro.—Se pone una gota grande de o-dianisidi-a y en el centro de ésta una muy pequeña de la sal cérica; si la ilución no es muy grande, en el sitio donde se ha tocado aparece coloración roja y en los bordes de ella, la coloración verde.

Sensibilidad y especificidad:

La sensibilidad es del orden de $10^{-5,18}$ ($1:1,5\times10^{5}$).

La sensibilidad no es reducida por los iones de los elementos Pb, Bi, Cd, As, en proporción 100/1. Sn, Sb, Pt, rebajan la sen-ibilidad a $10^{-4,47}$ ($1:3\times10^{4}$), el último debido al color intenso pro-pio. El Mo en medio ligeramente ácido, no interfiere en la propor-ción 100/1 y W rebaja la sensibilidad a $10^{-4,30}$ ($1:2\times10^{4}$). Al, Ti, Zn, no interfieren en la proporción 100/1; Ni y Co no interfieren, pero rebaja grandemente la sensibilidad por su color propio, siendo ésta aproximadamente 10^{-4} ($1:10^{4}$). El Au interfiere por dar reac-ción análoga. Mn rebaja la sensibilidad a 10^{-4} ($1:10^{4}$).

Reactivos necesarios: Na_2O_2 o en su defecto, H_2O_2.
Reactivo o-dia.

VANADIO

La o-dianisidina es oxidada por el anión vanádico, dando la combinación meriquinoide ya dicha, cuyo color puede ser azul verdoso, si está en medio neutro, o pasar al rojo si se trata de un medio ácido.

Método operatorio:

Sobre papel de filtro.—Se toma una gota de la solución a ana-lizar y se deposita sobre el papel de filtro. Junto a ella una gota de la disolución acética de la o-dianisidina. Aparece en la zona de contacto un color rojo y en los bordes puede aparecer también, si la solución es suficientemente neutra, el color verde azulado.

En tubo de ensayo.—Puede verificarse igualmente esta reacción agregando unas gotas del reactivo o-dianisidina sobre 0,5 c.c. de la solución problema; si ésta es algo concentrada y neutra, apare-

ce un precipitado verde que, acidulado con ClH o CH_3COOH pasa a rojo intenso, disolviéndose.

Si la solución es diluída, se produce solamente la coloración verde, si es neutra, y roja si es ácida.

Sensibilidad:

A la gota es de $10^{-5,18}$ $(1 : 1,5 \times 10^5)$.

En tubo de ensayo es de $10^{-5,4}$ $(1 : 2,5 \times 10^5)$, si se esperan unos cinco minutos se puede apreciar una coloración amarillenta aun en concentraciones del orden de $10^{-5,7}$ $(1 : 5 \times 10^5)$.

Especificidad:

Todos los agentes oxidantes fuertes CrO_4'', MnO_4', OsO_4'', IO_4', S_2O_8'', etc., molestan por dar reacciones análogas. Los molibdatos y wolframatos retrasan considerablemente la reacción.

Reactivos necesarios: Reactivo o-dianisidina.
Acido clorhídrico concentrado.

MANGANESO

Las sales de Mn (II) oxidadas a sales de Mn (IV), dan con el reactivo o-dianisidina el colorante meriquinoide azul.

Técnica de la determinación:

Sobre papel de filtro.—Se pone sobre papel de filtro una gota de la solución de Mn, otra de KOH, y se deja unos instantes en contacto con el aire; al tocar con una gota de reactivo o-dianisidina aparece la coloración azul, que al acidular vira al rojo.

Sensibilidad:

La sensibilidad de esta reación es $10^{-4,7}$ $(1 : 5 \times 10^4)$.

Todos los agentes oxidantes fuertes CrO_4'', MnO_4', VO_3', OsO_4'', IO_4', Ce (IV), Au (III), molestan por dar reacciones semejantes. Los molibdatos y wolframatos retrasan considerablemente la reacción. El Cu (II) en grandes proporciones molestan por su coloración propia. Ni, Co y Zn, en grandes proporciones, no impiden la reacción.

Reactivos necesarios: Hidróxido potásico 2N.
Reactivo o-dia.

PERMANGANATOS

El anión permangánico oxida a la o-dianisidina, bien sea en el compuesto azul o rojo, según las condiciones del ensayo.

Método operatorio:

En tubo de ensayo.—Si agregamos en un microtubo, sobre una ución de MnO_4^-, reactivo de o-dianisidina, se observa, si la adi- n se hace lentamente, la aparición en el primer momento de or rojo que pasa a verde si se agrega exceso de o-dianisidina.

Soble papel de filtro.—Sobre papel de filtro, a la gota, aparece coloración verde aureolada con la coloración roja, y si se expone ha mancha a los vapores de ClH, vira, toda ella al rojo.

Sensibilidad y especificidad.

La sensibilidad de esta reacción es:

En tubo de ensayo: 10^{-7} $(1:1\times10^{7})$.

Sobre papel de filtro: $10^{-5,2}$ $(1:5\times10^{5})$.

Los iones de los metales Pb, Bi, Cd, As, no interfieren en la cción en proporción 100/1. Sb, Sn, Pt, rebajan algo la sensibili- d, este último debido al color intenso propio. Al, Cr, Ni, Co, tampoco la interfieren aún en grandes cantidades. Los iones los elementos Au (III), Ce (IV), OsO_4'', VO_3', CrO_4'', etc., mo- tan, ya que ellos reaccionan de una manera análoga.

Reactivo necesario: Reactivo o-dia.

CROMATOS

Los iones cromato, reaccionan con la o-dianisidina dando reac- n en todo análoga a los permanganatos.

Técnica de la investigación:

Si sobre la disolución de CrO_4'' se agrega el reactivo o-dianisi- na, se forma inmediatamente un precipitado azul o una colora- n según la concentración; tanto la coloración como el precipi- lo viran al rojo al acidular, disolviéndose este último. Esta reac- n puede verificarse también sobre el papel, pero es menos sensible.

Sensibilidad y especificidad:

La sensibilidad de esta reacción es del orden de $10^{6,3}$ $(1:2\times10^{6})$ tubo de ensayo.

Sobre papel de filtro: $10^{-5,3}$ $(1:2\times10^{5})$.

Los iones indicados en el caso del permanganato tienen para ta reacción la misma significación. El Al en cantidades cuales- iera, no interfiere.

Reactivo: Solución acética de o-dianisidina.

PERSULFATOS

Análogamente a los cromatos, con los persulfatos, la o-diani dina produce una coloración azul, verificándose la reacción en d fases, la primera o período de inducción, que dura unos instant y el color aparece lentamente y azul, que luego se intensifica sobr manera, pasando rápidamente a rojo intenso.

Sensibilidad y especificidad:

La sensibilidad de esta reacción es del orden de $10^{-4,04}$ ($1:1,1\times10$

La especificidad de la misma es la estudiada para los permang natos, molestando en esta reacción, por tanto, los elementos a señalados, más el permanganato.

Reactivo: Solución acética de o-dianisidina.

FERRICIANUROS

Mecanismo de la reacción.—El ión hexacianoferrato (III) oxid a la o-dianisidina dando la coloración azul ya indicada.

Técnica de la investigación:

Si a una solución de ferricianuro, colocada en un tubo de e sayo, le agregamos unas gotas de o-dianisidina, se produce un coloración verde azulada y aún un precipitado si el líquido est muy concentrado. Esta coloración azul verdosa pasa a rojo intens al acidular. Si la solución de ferricianuro en la que se trata d investigar dicho ión, está muy diluída, se puede exaltar la sens bilidad de la misma agregando algunas gotas de solución de clor ro de zinc. Esta sensibilización es debida a que conteniendo ferricianuro siempre ferrocianuro, el potencial de oxidación d sistema ferricianuro-ferrocianuro queda fuertemente disminuído consecuencia de dicho ferrocianuro, según puede verse aplicand la teoría de Nernst. Si agregamos la solución de Zn eliminam el ferrocianuro en forma de ferrocianuro de zinc y, por tanto, potencial de oxidación del sistema aumenta y la coloración s intensifica grandemente.

Sensibilidad y especificidad:

La sensibilidad de esta reacción es del orden de 10^{-6} ($1:1\times10^{6}$

El ión cianhídrico en grandes proporciones, más de 1.000 rebaja la sensibilidad a 10^{-5} ($1:1\times10^{5}$).

El ión hexancianoferrato (II) no molesta aun en grandes proporciones.

Todos los agentes oxidantes indicados anteriormente molestan, así que producen una reacción análoga.

Esta reacción es especialmente útil para investigar trazas de ferricianuro en el ferrocianuro.

Reactivos: Solución de cloruro de Zn.
O-dianisidina acética.

ACIDO CIANHIDRICO

El ácido cianhídrico en presencia de acetato de o-dianisidina y acetato de Cu (II), produce la coloración azul característica.

Mecanismo de la reacción:

La coloración azul que se observa cuando se hace actuar el ión cianhídrico en presencia del Cu sobre la o-dianisidina, es debido a la formación del colorante meriquinoide provocada por la oxidación de la o-dianisidina por las sales de Cu (II), cuyo potencial de oxidación es fuertemente aumentado por el anión cianhídrico.

Técnica de la investigación:

Calentando ligeramente la solución a analizar en un tubo de ensayo con un poco de bicarbonato sódico, se desprende el ácido cianhídrico, cuyos vapores son recogidos por un papel de filtro que ha sido impregnado con una gota de solución de o-dianisidina, y una gota de solución de acetato de cobre. En presencia de ácido cianhídrico aparece una mancha azul sobre el papel de filtro.

Sensibilidad y especificidad:

La sensibilidad de esta reacción es del orden de $10^{-4,47}$ ($1 : 3 \times 10^4$).

Operando de esta forma, la reacción es completamente específica, puesto que ni los aniones exacianoferrato (II) y (III), ni los nitritos, son descompuestos y únicamente el cloro y bromo libres pueden perturbar, ya que son los únicos que operando de esta forma, pueden desprenderse y producir una reacción análoga.

Los otros iones no molestan.

Reactivos: Bocarbonato sódico sólido.
Solución de acetato de Cu (II) al 3 % en agua.
Solcción de acetato de o-dianisidina.

ACIDO ÓSMICO

Poniendo un papel de filtro con una gota de o-dianisidina e cima de un tubo conteniendo ácido ósmico, al solo calor de la man se produce una mancha azul intensa en el papel de filtro.

Esta reacción es bastante sensible.

CLORO, BROMO, IODO

Si están bastante concentrados producen colores con la o-dian sidina, disminuyendo la sensibilidad en la misma relación en qu disminuye sus potenciales re-dox.

Estas reacciones son poco sensibles.

IODATOS, BROMATOS, HIPOBROMITOS

Reacciones análogas a las anteriores, pero muy poco sensible

CONCLUSIONES

Se describen las reacciones de oxidación que permiten el emple de la o-dianisidina como reactivo para el reconocimiento cualita tivo de los iones o elementos oxidantes que producen con ella in tensas coloraciones, azules o rojas, según el medio.

Se indican las técnicas y sensibilidad para el reconocimiento d plomo, oro, cerio, vanadio, manganeso, permanganatos, cromato persulfatos, ferricianuros, ácido cianhídrico y ácido ósmico.

Laboratorios de Química Analítica de las Facultades de Ciencias de Barcelona y Valladolid.

Sección de Química Analítica del Instituto «Alonso Barba» del C. S. I. C.

BIBLIOGRAFIA

(1) *F. Buscarons y E. Loriente.*—Estos ANALES, 1945, pág. 249; 1945, p gina 257; 1944, pág. 1.312; 1947, pág. 1.179.

(2) *Fd Buscarons y J. Terraza.*—Estos ANALES, 1942, pág. 83.

EL FOSFORO EN LOS SUELOS. NOTA II: SOBRE LAS INTERFERENCIAS DEL HIERRO Y OTROS ELEMENTOS EN LA VALORACION COLORIMETRICA DEL FOSFORO, *por* F. BURRIEL Y V. HERNANDO.

SUMMARY

Several elements, which interfere in the colorimetric evaluation of phosphorus, are considered according to its importance and to its relative concentration in the soils. A brief idea of the problem of eliminating such elements is given; after what all these elements are studied and also the procedures for eliminating them when the method previously presented by the authors is employed.

En un trabajo precedente (1) presentamos un método colorimétrico para valorar el fósforo. En esta nota II exponemos un estudio detallado de las interferencias que se pueden presentar al emplearlo, especialmente cuando se trata de determinar el fósforo en los suelos.

Ante todo, haremos unas consideraciones generales de las principales interferencias que se presentaron en las determinaciones colorimétricas del fósforo realizadas anteriormente, en particular, en los dos países que más se han preocupado de este asunto: Estados Unidos y Alemania, para así relacionarlas con los problemas peculiares que se nos van presentando especialmente en los suelos españoles, sistematizando así por primera vez un estudio de capital importancia para la valoración de este esencial elemento fertilizante.

Hemos de hacer constar que los suelos alemanes son, por lo general, pobres en hierro y que los de Estados Unidos se destacan por su contenido medio en titanio.

Para realizar un estudio sistemático, dividiremos las interferencias en dos tipos fundamentales: *Intrínsecas* y *Extrínsecas*. Las primeras son aquellas que se encuentran en el suelo y, por tanto, son introducidas por el material a tratar. Las segundas, corresponden a los métodos de extracción o tratamientos a que es sometido el suelo, y luego, el extracto, antes de poderse determinar el contenido en fósforo.

Como es natural, según sea la interferencia de una u otra clase, así será también el procedimiento que seguiremos para tratar de eliminarla, o por lo menos reducirla al mínimo posible.

A continuación presentamos, en un cuadro esquemático, lo acabado de exponer, citando las interferencias y clasificándolas en uno de los dos tipos:

INTERFERENCIAS

Intrínsecas	*Extrínsecas*
SiO_2	NO'_3
Fe_2O_3	F'
TiO_2	As_2O_5
As_2O_5	H_2O_2
V_2O_5	ión tartárico
NO'_3	ión cítrico
F'	
materia orgánica	

Empezaremos considerando las intrínsecas y de éstas, en primer lugar, el SiO_2.

En un principio fué para todos el SiO_2 la interferencia a la que se dió más importancia. De aquí que se adaptase o abandonase un método, únicamente por sus ventajas o inconvenientes, en relación con dicha interferencia.

Por ello se llegó a la conclusión de que lo más conveniente era su eliminación previa, lo que podía realizarse, aunque con gran dificultad. Además, su elevado tanto por ciento en los suelos, daba un contenido tan grande en los extractos que no existía un método que pudiera utilizarse con la seguridad de no ser afectado.

Ya dijimos (1) que Zinzadze consiguió eliminar la interferencia de la sílice en el año 1935 (2), pero posteriormente se comprobó que el método así presentado no servía (3), y precisamente una de las causas fundamentales era la acidez a la que se tenía que trabajar para eliminar la interferencia del SiO_2.

Desde 1942, después de los trabajos de Shermann (4) en los Estados Unidos, el SiO_2 no supone ya un inconveniente para la valoración, ya que puede ser eliminado mediante un tratamiento a ebullición *con ácido perclórico del 60 %*, que es lo que recomienda con gran ventaja para realizar las extracciones totales del fósforo en los suelos.

En los casos en que tratemos de valorar solamente fracciones determinadas del fósforo total, bien sea el inorgánico, asimilable

tera, si bien es verdad que el extracto puede ser sometido a un umiento con perclórico de la concentración indicada, con lo que da eliminado totalmente el SiO_2, también lo es el que la cantidad SiO_2 que contiene el extracto obtenido en estos casos, es muchío menor, sobre todo en la determinación del fósforo asimilable por tanto, puede muy bien quedar incluída en la muestra sin urbar, dentro de los límites permitidos por los métodos utiliza-, y esto es lo que comunmente se hace.

Por los métodos de extracción del fósforo total, empleados en unos Centros de Inglaterra (The Macaulay Institute) (5), y de-o a que no se disuelven en los extractos otras sustancias que in-ieran más que el SiO_2, no tendremos en cuenta este método al siderar las interferencias que no le atañen. Posteriormente y en o trabajo, consideraremos el método de extracción citado para valoración del fósforo.

Después del SiO_2 han sido el Fe_2O_3 y el TiO_2 las interferencias s importantes, y hoy, ya solucionada la primera, han pasado a par las otras dos lugar preeminente. Estas interferencias han io consideradas de muy distinta manera en los Estados Unidos n Alemania, debido a la contextura diferente de sus suelos.

En los Estados Unidos se dió preferencia a la eliminación del $_2O_3$, y de todos los métodos empleados para desarrollar el color, ha adoptado últimamente el que utiliza el metol como reductor, r las ventajas que presenta frente al Fe_2O_3. La cantidad que permi-por muestra (en matraces de 50 cm^3) oscila entre 5 y 10 mg. de $_2O_3$, variando las condiciones en que se realiza la operación. Des-luego, aunque no sea ésta la única causa de haber aceptado el ductor citado, si puede asegurarse, que ha sido la más importante.

Paralelamente en Alemania, los ensayos se encaminaron a eli-inar la interferencia producida por el TiO_2, ya que el Fe_2O_3, no ponía molestia apreciable.

El método introducido por Zinzadze en 1930 (6) con molibdeno etálico como reductor, presenta entre otras ventajas la de no mo-star la presencia del TiO_2, y sólo cuando su concentración es lo ficientemente grande para que precipite el fosfato de titanio co-espondiente hace, naturalmente, errónea la valoración, por separar rte del fósforo de la sólución. Pero como la aparición de turbidez precipitado nos indica cuándo ha ocurrido esto, puede tratarse de itar, tomando una porción menor del extracto. Por el contrario, en ros métodos, como el TiO_2 interfiere directamente, no podemos

saber nunca, sin hacer una valoración comparativa, cual es la c centración que produce interferencia. Por tanto, en el método Zinzadze esta interferencia del TiO_2 no tiene nada que ver con método en sí, y únicamente depende de otro factor que es el p ducto de solubilidad del fosfato titánico.

V_2O_5 produce interferencias del mismo estilo que TiO_2; pe su proporción en los suelos, incomparablemente menor, hace que se tenga en cuenta, salvo en contados métodos en que las cantid des de V_2O_5 existentes en el suelo sean de un orden superior a concentración máxima de TiO_2 que no produzca interferencia. E estos casos raros, hay que recurrir a su eliminación en el extract

Como se puede ver en el cuadro en que mostramos las distint interferencias, el As_2O_5, los consideramos a la vez incluído en l dos grupos. Su presencia en los suelos produce a veces, por su co centración, interferencias a las que se suman las trazas de As_2O_5 las vasijas de vidrio que se pueden disolver y el que pudiera c contrarse en los reactivos empleados. En todos los casos en que es ocurra, se consigue eliminar esta interferencia por largos tratamie tos en frío (7) con bisulfito o sulfito, en medio ácido, o también, m rápidamente en caliente. De esta manera son contados los proces en que puedan superarse los límites permisibles. Además, como y dijimos anteriormente (1), puede disminuirse la concentración As_2O_5 en la muestra *envejecierido* las vasijas utilizadas y de es manera no impurifican de As_2O_5 las soluciones que en ellas se i troduzcan.

La materia orgánica molesta en las determinaciones por dos ca sas diferentes: una por su acción reductora, que modifica el de arrollo del color azul en las muestras. Otra que parte del propi fósforo, ya que si se encuentra en forma orgánica no reacciona co el azul de molibdeno, el cual sólo lo hace con el fósforo de los fo fatos y no con otros estados en que el fósforo puede encontrars presente. De aquí que en unos casos se necesite separar la mater orgánica de los extractos, y en otros sea necesaria su destrucció previa. Esto hay que realizarlo y de hecho se hace en la extracció del fósforo total del suelo, pues de otro modo no se valoraría en s totalidad. Por el contrario, en la determinación del fósforo inorg nico soluble en ácidos, asimilable, etc., no debe hacerse, pues, e tonces modificaríamos el estado en que se encuentra en el suel En estos casos no suele disolverse materia orgánica; a lo sum queda en suspensión y entonces se recomienda que se filtre, o bie

se deje sedimentar hasta que el extracto pierda la turbidez y de claro.

Los nitratos y fluoruros en el suelo no los consideramos ahora, r su pequeña concentración, la cual no ejerce acción inhibidora en reacción. Pasamos, por tanto, a considerar las interferencias *ex-nsecas* que son menos importantes y más difíciles de eliminar.

Los nitratos se pueden destruir por evaporación en baño maría sequedad en presencia de exceso de clorhídrico o en medio sulfú-o, con lo que se eliminan completamente. Cuando la concentra-ón de nitratos sea pequeña puede bastar un tratamiento en calien-con los reductores sulfito o bisulfito. Hay que tener en cuenta e el sulfito o bisulfito, como se emplean contra el Fe_2O_3 y As_2O_5 mismo tiempo, impiden que puedan interferir pequeñas cantida-s de nitrato en el líquido extractante. Algo análogo podemos de-r del H_2O_2.

El As_2O_5 lo consideramos plenamente en el otro grupo de in-rferencias (intrínsecas).

Hemos de señalar, sin embargo, que en aquellos métodos en ue no se emplea sulfito, bisulfito o sulfuroso, pequeñas trazas de itratos, peróxido de hidrógeno, etc., producen franca interferencia.

Respecto al ión fluoruro, hemos de decir que durante mucho tiem-o no ha sido considerado como de gran importancia, ya que sólo se encuentra en cantidad apreciable en determinados minerales y n estos casos especiales se solía eliminar por tratamiento con ácido ulfúrico. Hoy día el empleo de fluoruro amónico neutro para la xtracción del fósforo asimilable, ha hecho que suponga una inter-erencia notable supuesto que la formación de compuestos fluomo-líbdicos, aumenta el color final de las muestras. Por ser en este as-pecto en el que su interferencia es más marcada, es por lo que se ha considerado en este segundo grupo.

Ya Denigés (8) recomendó el ácido bórico para eliminar la in-erferencia del flúor porque forma un complejo con el ión F' mu-ho más estable que los fuomolíbdicos, impidiendo así que los for-me con los iones de molibdeno.

De todas maneras el fluoruro como extractante, puede muchas veces sustituirse por otro que no produzca interferencia, y con el que se obtengan resultados análogos.

Finalmente, consideramos los ácidos tartárico y cítrico que sue-en emplearse como extractantes del fósforo asimilable. El último obre todo, está muy generalizado. Su eliminación, ya que interfie-

ren por su acción reductora, se ha realizado por oxidación. Solamente el método de Zinzadze ha permitido pequeñas cantidades de estos reductores en la solución, sin que se produzca interferencia, lo cual ha supuesto una gran ventaja, ya que es muy difícil su destrucción completa en las soluciones. Por otra parte, está tan generalizado el ácido cítrico como extractante del fósforo asimilable, que sería muy difícil descartar su empleo, pues, en muchos casos, no hay más remedio que utilizarlo por tomarse como patrones los valores que se obtienen de esta manera. Se sabe que el fósforo asimilable no se determina cuantitativamente, sino que se dan valores más o menos relativos y aproximados a la realidad ; pero siempre obtenidos con un mismo extractante, pues, de no hacerse así, no se podrían relacionar unos resultados con otros. Hemos de hacer constar que en esta Nota, consideramos las interferencias principalmente en cuanto se refieren a los métodos de extracción del fósforo total, ya que en los demás casos, estas interferencias se eliminarán con mayor facilidad, o no se presentarán, debido a que, necesariamente, tienen que encontrarse en menor concentración, como corresponde a extracciones parciales. Unicamente hemos considerado las interferencias, desde otro punto de vista diferente, cuando éstas constituían la propia solución extractante, como el ácido cítrico, o formaban parte de las soluciones empleadas para realizar determinadas extracciones de fósforo del suelo.

INTERFERENCIA DEL HIERRO

De todas las sustancias que interfieren en la colorimetría del fósforo, es el hierro una de las más importantes a considerar, ya que es muy frecuente encontrarle en los extractos de muchos materiales —incluyendo los suelos—en los que se ha de valorar el fósforo.

Los métodos para eliminar el hierro pueden dividirse en electrolíticos y químicos—precipitación, formación de complejos y reducción—. Los primeros los ensayamos siguiendo las indicaciones de R. Ward (9), separando el hierro por electrólisis preliminar de la solución problema.

El tiempo requerido por el proceso de electrólisis, según Ward, es muy grande, dieciséis horas, y por esto, nosotros recurrimos a procedimientos para disminuir el tiempo necesario para eliminar completamente el hierro de la solución. Ward empléa un cátodo de mercurio y un ánodo de espiral de platino y trabaja con una tensión

6 a 8 voltios y una densidad de corriente de 0,03 a 0,05 amperios por centímetro cuadrado. Para la electrolisis emplea una vasija con una llave de salida en su parte inferior para poder ser retirado el mercurio al terminarse la electrolisis, con el fin de impedir que se redisuelva el hierro depositado. Nuestras modificaciones consisten en introducir un ánodo giratorio también de espiral de platino, y hemos podido observar que trabajando a una densidad de 1 amperio por cm^2 y un voltaje de 10 a 12 voltios, el proceso se reduce aproximadamente a una hora, pero teniendo en cuenta que el ánodo tiene que girar a gran velocidad, se presenta el peligro de que el líquido pueda proyectarse fuera. Por otra parte, debido a que el líquido se calienta, sufre una evaporación apreciable, por lo que se hace necesario utilizar una vasija graduada para poder reponer el agua evaporada. Todo lo cual, junto con las dificultades de montar aparatos de esta clase en laboratorios de análisis de suelos, y del tiempo requerido, todavía grande para la eliminación del hierro, nos decidieron a abandonar este procedimiento electrolítico.

En los métodos químicos para eliminar la interferencia del Fe se emplean como reactivos precipitantes los ferrocianuros y cupferrón entre otros ; para enmascararle se agregan sulfocianuros o fluoruros ; y finalmente, el hierro III se puede reducir con aluminio, zinc, etc., en un ácido y también con sulfito o bisulfito sódico.

Siguiendo las indicaciones de Warren y Pugh (10) eliminamos el hierro con ferrocianuro, observando que los resultados obtenidos del valor P eran por defecto.

Como Ward (9) indica, el cupferrón no es conveniente para eliminar el Fe por la dificultad que presenta su posterior eliminación, y por ello no lo empleamos en nuestro caso.

Siguiendo el estudio metódico de todos los procedimientos, estudiamos el empleo del sulfocianuro y del fluoruro amónicos.

El primero fué pronto desechado, porque el color de las muestras es variable según la concentración en hierro y resulta muy engorroso y nada práctico construir curvas adicionales, como recomiendan Sozanski y Cieslicki (11) para distintas concentraciones en hierro.

Tratando de obviar el inconveniente del color del complejo, empleamos para enmascarar el ión férrico el fluoruro amónico que forma con el ión férrico el conocido complejo incoloro $(FeF_6)'''$. Ensayamos el fluoruro amónico por ser más soluble que el sódico. Observamos como más conveniente una solución con 140 gr l. y de la cual se emplea 2 c.c. por muestra. Para impedir la interferencia

del ión fluoruro que pueda quedar en exceso, siguiendo las indi-
ciones de Kurtz (12), se añaden 3 c.c. de una solución de áci
bórico que contiene 50 gr./l. El procedimiento ofrece el inconvenien
de que para eliminar el exceso de fluoruro, cuando se trata de i
pedir la interferencia de cantidades apreciables de hierro, es nec
sario emplear mucho ácido bórico, y por tanto, sólo se pued
eliminar por este método, pequeñas cantidades de hierro. Sin em
bargo, al aplicarlo en la práctica hemos podido observar que
caliente, la presencia de fluoruro, no siendo en mucho exceso, i
impide la acción oxidante del hierro, y como un exceso de fluoru
interfiere por su parte en el desarrollo del color azul, los resultado
obtenidos no fueron aceptables. A pesar de ello, calentando la
muestras—después de añadir el fluoruro amónico y el ácido bór
co en las cantidades ya indicadas—durante veinte minutos, y añ
diendo a continuación el azul de molibdeno y dejando enfriar
matraz tapado, se enmascara totalmente el ión férrico y se obtien
el mismo color que cuando las soluciones no tienen hierro.

Debido a lo poco soluble que es el ácido bórico, el métod
sólo sirve para enmascarar cantidades pequeñas de ión férrico, y
que para cantidades grades de dicho ión, el volumen de solució
de fluoruro que hay que agregar, requiere, para evitar su interfe
rencia sobre el desarrollo del color, un exceso muy grande d
ácido bórico.

Por todo lo dicho, este método no puede generalizarse a todo
los casos (*).

La reducción con zinc ha sido ensayada a continuación, pudien
do comprobar que presenta serios inconvenientes, entre ellos el qu
reduce al complejo azul, impidiendo la aparición del color. Se h
ensayado la reducción mediante una corriente de hidrógeno, per
también el color obtenido es más débil que en las muestras patró
obtenidas sin intervenir el hidrógeno, lo que atribuímos al hidró
geno que pudiese quedar en exceso en la solución. Pero los resulta
dos obtenidos también han sido bajos al calentar para eliminarlo

Entre el empleo de sulfito o bisulfito sódicos, hemos escogid
el primero por dar soluciones más estables, pues el inconvenient
de tener que añadir ácido sulfúrico subsiste, tanto si se emplea bi

(*) El empleo de fluoruro para enmascarar el ión férrico en nuestra val
ración del fósforo, ha sido iniciado por nosotros sin haber encontrado antec
dentes bibliográficos, y por lo indicado anteriormente se observa que pued
usarse para eliminar la interferencia de pequeñas cantidades.

ulfito como sulfito, con la única diferencia que se añade una cantidad mayor para el segundo; pero con sulfito hay que preparar oluciones mucho más a menudo y el inconveniente es mayor.

Empleando sulfito hemos obtenido con nuestro método colorimétrico, resultados magníficos para la reducción del hierro, quizás porque su acción se prolonga aun después de añadir el carbonato ódico, cuando ha terminado el proceso de reducción del hierro, mpidiendo que éste vuelva a oxidarse. Por otra parte, no tiene cción reductora sobre el complejo de azul de molibdeno, que como emos dicho antes, era el inconveniente que entre otros ofrecía el idrógeno como reductor.

Primeramente hemos estudiado la influencia de la concentración le sulfito, observando que la solución más conveniente es la de 22 % (*) partiendo de sulfito sódico anhídrido, y siempre que se empleen 2 c.c. de solución en cada ensayo, lo que está de acuerdo on las conclusiones a que llega Sherman (4) con el empleo de bisulfito, pues recomienda añadir 0,4 gr. de bisulfito sódico, cuyo equivalente en sulfito es 0,48 gr. y 2 c.c. de solución de 22 %, equivalen a 0,44 de sulfito sódico.

En cuanto al tiempo de reducción pudimos observar que, generalmente, bastan cinco minutos de calefacción en baño maría a 95°±0,5 C., pero para salvar totalmente cualquier eventualidad, mantenemos la muestra en estas condiciones durante diez minutos.

Con el empleo del sulfito, el hierro no produce interferencias aun estando en una concentración de *40 mgr.* y aún más de Fe_2O_3 en los 50 c.c. de la dilución de la muestra.

En el cuadro adjunto presentamos los resultados obtenidos al estudiar la interferencia del Fe(III).

TABLA I

P_2O_5 presente	Fe_2O_3 añadido en forma de $FeCl_3$	Concentración de P_2O_5 determinada
20 γ	0 mg.	20,0 γ
20 γ	1 »	20,1 γ
20 γ	5 »	20,0 γ
20 γ	10 »	19,8 γ
20 γ	20 »	20,0 γ
20 γ	40 »	20,2 γ

(*) 22 gramos de sustancia por 100 c. c. de solución.

La concentración de $FeCl_3$ en la tabla está referida a mg. Fe_2O_3. No se han hecho ensayos con concentraciones superior de Fe_2O_3 porque ya sobrepasan con mucho los límites en q el Fe(III) puede presentarse en los extractos de los suelos.

Cuando se hace la necesaria neutralización, se observa que ha casos que al desaparecer el color rojo de la fenolftaleína, al acid ficar, aparece un color rojizo, pero de tono distinto, que se del a la presencia del hidróxido férrico coloidal. En estos casos continúa acidificando hasta que por la adición de una gota de ácid aparezca un tono amarillo anaranjado, o bien simplemente amar llo—pudiendo quedar el líquido turbio, debido al hidróxido d aluminio, que desaparece después de acidificar—, añadiendo continuación el sulfito y luego se sigue como en los demás casos De esta manera, como ya hemos indicado antes, no se produce interferencias con 40 mg. de óxido férrico contenidos en la cantida que se tome de extracto para desarrollar el color.

Cuando el hidróxido alumínico, se manifieste después de añ dir el carbonato sódico, se puede repetir la muestra partiendo d menor cantidad de extracto. Pero en la mayoría de los casos n hay interferencia, porque al añadir el azul de molibdeno, se produ ce un aumento de acidez—la del reactivo—que elimina, al disol verle, la turbidez del hidróxido de aluminio.

OTRAS INTERFERENCIAS

Hemos estudiado los límites máximos que presentan otros iones sin producir interferencias en el desarrollo del color azul y que s encuentran, generalmente, en materiales en que corrientemente s determina su contenido en fósforo.

El ión nitrato puede encontrarse en una concentración máxim de 20 mgr., calculada en forma de nitrato potásico, en la porción d disolución tomada para el desarrollo del color, sin producir pertur bación alguna.

El arsénico no interfiere en forma de arsenito, en contraste co lo que ocurre al arseniato. La observación de este hecho se deb a Pett (14), que además estudió la influencia de la temperatura concentración de ácido sulfúrico y de sulfito sódico sobre la reduc ción del ión arseniato. Por la razón expuesta, nuestros ensayos s encaminaron a encontrar concentración máxima de arseniato qu puede existir sin interferir el color en nuestra valoración. La con

lusión a que llegamos, es el que arsénico puede encontrarse hasta
) *mgr.* en la porción de solución que se toma para desarrollar el
olor, expresados en arseniato potásico, sin producir interferencia
guna. Por tanto, como esta cantidad no es sobrepasada por la
porción de arsénico que puede presentarse en el suelo, esta inter-
rencia no ofrece inconvenientes para nuestro método en los aná-
sis de suelos y es mucha más rápidamente eliminada que por el
étodo que recomienda Sherman, antes utilizado por Tschopp (15)
Tananieff (16).

También hemos estudiado la influencia del *agua oxigenada* so-
re la valoración, ya que puede presentarse en soluciones, en las
ue se ha destruído previamente la materia orgánica con agua
xigenada, o también si se emplea persulfato en las extracciones del
ósforo, como nos ocurre actualmente al estudiar las posibilidades
e emplear persulfato amónico en determinadas condiciones, para
s extracciones del fósforo total del suelo.

Hemos observado que cantidades menores de 1 c.c. de agua
xigenada de 10 volúmenes, es decir, del 3 %, no producen varia-
ión sensible en el color.

Interferencia del ión titanio tetravalente.—Ya hemos dicho ante-
ormente que su interferencia en el método de Zinzadze, única-
ente depende del producto de solubilidad del fosfato correspon-
iente en el medio que se trabaje. Ahora bien, nuestro intento al
odificar el método de Zinzadze fué conseguir la eliminación de
a interferencia más corriente producida por el ión férrico y reducir
un mínimo la cantidad de azul de molibdeno empleada, así como
onseguir la máxima estabilidad de color. Para el logro de estas
ejoras, entre otras cosas añadimos 1, 4 cm^3 de carbonato sódico
l 20 % a cada muestra (exclusivamente para disminuir la cantidad
e azul de molibdeno empleada), pero esta circunstancia, que ele-
a el pH final de la solución en que se efectúa el desarrollo del color
valores de 3 o ligeramente superiores, hace que concentraciones
le TiO_2, alrededor de 0,3 mgr., en la muestra tomada para el des-
rrollo del color, produzcan tonos amarillos que interfieren con el
olor final de la valoración. Es interesante hacer resaltar el hecho
ifícil de explicar que con aproximadamente 1 mgr. de TiO_2, las
uestras ya vuelven a tomar el color azul que las corresponde,
egún su contenido en fósforo. Desde luego, por el color final que
oman (verdoso o verde amarillento) se puede saber cuándo se está
n estas concentraciones, y entonces se puede repetir la medida

con menor cantidad de extracto. Como la cantidad permisible muy pequeña, máxime considerando el alto contenido en TiO_2 los suelos españoles, hemos tratado de compaginar las ventajas logradas con nuestra modificación, con las que inicialmente presentaba el método frente al TiO_2. Efectivamente, *basta reducir cantidad de carbonato añadida de 1,4 c.c. a 0,4 c.c.*, para que s otra variación del método, se eliminen los molestos tintes produc dos por el TiO_2. Ahora bien, como el color azul final así obtenid es menor proporcionalmente para todas las muestras, hemos o servado que *se necesita añadir 0,4 cm³ de reactivo azul de molibdei* para que no haya variación en la sensibilidad de la reacción.

La concentración permisible de TiO_2 sin que llegue a precipit el fosfato correspondiente viene a ser de 150 ppm., es decir, *1,5 mg.* en la muestra tomada del extracto (5 ó 10 cm³). Como natural varía con el pH final, pero no mucho.

TABLA II

P_2O_5 presente	TiO_2 añadido como $Ti(SO_4)_2$	P_2O_5 encontrado
30 γ	0,0 mg.	30,2 γ
30 γ	0,1 »	30,0 γ
30 γ	0,3 »	30,0 γ
30 γ	0,5 »	30,2 γ
30 γ	0,8 »	29,8 γ
30 γ	1,0 »	30,0 γ
30 γ	1,5 »	29,8 γ
30 γ	2,0 »	no pudo valorarse (turbio)

En la última muestra se observaba a simple vista que tenía me nos intensidad de color que las anteriores y, por tanto, hay qu suponer un arrastre de fósforo en el precipitado originado por l presencia de una concentración excesiva de titanio. Las concen traciones de titanio están dadas en mg. de TiO_2.

Interferencia del anhídrido silícico.—En nuestro método el SiO_2 puede encontrarse hasta una concentración de 1,5 mg. sin interfe rir, lo que representa 150 ppm. en el extracto.

En este caso la influencia del pH final de las muestras influ en la concentración permisible de SiO_2, de la misma forma qu en el caso anterior (titanio), sólo que aquí la influencia de la acide

s mucho mayor, lo cual es lógico, puesto que como ya señaló inzadze (2), el SiO_2 presenta una menor interferencia a pH bajos, or disociarse menos, aunque hasta cierto límite, debido a que por tra parte llega un momento en que el ácido fosfórico tampoco se uede ionizar para dar la reacción, y como a medida que el pH isminuye se ioniza menos, hay que emplear mayor cantidad de zul de molibdeno, para conseguir la misma intensidad de color n una concentración dada de fósforo. Según esto, el límite de la eacción colorimétrica se conseguiría cuando la ionización del ácido sfórico fuese tan pequeña que por mucha cantidad de azul de molbdeno que se añadiese no apareciese color alguno; sin embargo, e llega a este límite mucho antes, debido a que aparecen coloraciones amarillentas que desvirtúan el color azul final al dar tonos erdosos. Esta observación ya la señalaron Schricker y Dawson (3), n el caso del método modificado que en 1935 presentó Zinzadze tribuyendo su verdadera causa al exceso de acidez. En realidad, osotros, con el primer procedimiento presentado, llegamos a unas ondiciones tales de acidez, que el propio TiO_2 ya produce esos nos amarillentos. En resumen, hay un margen bastante grande e pH, en el que no se producen esos tonos claros; además, a pH ajos, es el SiO_2 el causante de los mismos y a pH altos es el TiO_2.

Por el efecto de la influencia del pH sobre la interferencia del SiO_2, es por lo que en la modificación que hemos presentado para a interferencia del TiO_2, el SiO_2 puede estar presente hasta *3,5 mg.*, n la muestra tomada para desarrollar el color. Como vemos, la nodificación también es ventajosa frente a la sílice.

TABLA III

P_2O_5 presente	SiO_2 añadido como silicato sódico	P_2O_5 encontrado
20 γ	0,0 mg.	20,0 γ
20 γ	0,5 »	19,8 γ
20 γ	1,0 »	20,0 γ
20 γ	1,5 »	19,9 γ
20 γ	2,0 »	20,0 γ
20 γ	2,5 »	20,0 γ
20 γ	3,0 »	20,2 γ
20 γ	3,5 »	20,1 γ
20 γ	4,0 »	20,8 γ

Los resultados de la tabla anterior se han conseguido emplea do la modificación introducida en el método, cuando considera la interferencia del titanio. En los casos en que se suponga u concentración de SiO_2, en la porción tomada para desarrollar color, mayor de 1,5 ó de 3,5 mg., respectivamente, según el proc dimiento seguido, lo mejor para eliminarlo es calentar a ebullició de 15 a 20 minutos, la solución problema, con ácido perclórico d 60 %. Si no se dispone de este ácido, basta evaporar a pequeñ volumen con ácido sulfúrico fumante o en su defecto con ácido su fúrico concentrado, p. e., 1,86, durante un tiempo bastante mayo

El empleo del ácido sulfúrico que recomienda R. Ward (9 tiene la ventaja frente al ácido clorhídrico de empleo corriente, d no insolubilizar algo de titanio, que podría arrastrar porciones d ácido fosfórico que no se disuelven en ácido clorhídrico, lo qu obliga en estos casos, a disgregar el residuo con carbonato sódic para recuperar el fósforo.

Indudablemente el ácido perclórico es el medio mejor por se el más rápido e insolubilizar totalmente el anhídrido silícico.

Hemos ensayado la interferencia del *ión fluoruro* en nuestr caso. Este ión forma compuestos fluomolíbdicos que aumentan l intensidad del color final de las muestras, aunque los fluoruros s encuentren en muy pequeña proporción. Como su presencia es ho día corriente en las muestras, debido a la adopción del fluorur de amonio neutro, para extraer las formas del fósforo absorbidas po el suelo, según Dickman y Bray (17), es necesario eliminar pre viamente su acción.

Ya hemos indicado que Denigès aplicó el ácido bórico con est fin, y modernamente Kurtz (12 da los detalles para llevar la ide a la práctica. Ahora bien, cuando la concentración de fluoruros e grande, en la muestra en que se va a determinar el fósforo, ha que añadir entonces tanto ácido bórico que, como ya indicábamo en el enmascaramiento del hierro por el ión fluoruro, es difícil con seguir su eliminación total. En estos casos—desde luego cuand el ión fluoruro no actúa impidiendo la acción del hierro—su eli minación se puede hacer, evaporando con ácido sulfúrico segú recomiendan Kitson y Mellon (18).

Como podemos observar por lo expuesto, al eliminar la sílice por evaporación con ácido sulfúrico, se eliminarán también lo fluoruros, desapareciendo así las dos interferencias en aquellos ca sos que se encuentren en las muestras en gran concentración.

Respecto al *ión tartárico* hemos observado que 20 mg. de ácido tartárico en la muestra tomada para el desarrollo del color, no produce interferencia y, finalmente, el ión cítrico puede estar presente en una concentración de 10 mg. expresado en ácido cítrico.

TABLA IV

P_2O_5 presente	mg. de ácido cítrico añadidos	P_2O_5 encontrado
10 γ	0,0 mg.	10,0 γ
10 γ	0,5 »	10,0 γ
10 γ	1,0 »	10,0 γ
10 γ	3,0 »	10,0 γ
10 γ	5,0 »	9,8 γ
10 γ	8,0 »	10,2 γ
10 γ	10,0 »	10,0 γ
10 γ	12,0 »	9,0 γ

En los extractos cítricos del fósforo, al emplear nuestra modificación, se tendrá, por tanto, que eliminar previamente *la mayor parte de aquél*, ya que corrientemente se usan soluciones extractantes con 1 % de ácido cítrico; esto supone, sin embargo, una gran ventaja sobre los otros métodos colorimétricos que tienen que hacer la eliminación total.

Laboratorios de Química Analítica
del Instituto Español de Edafología del C.S.I.C.

BIBLIOGRAFIA

(1) *Burriel, F. y Hernando, V.*—An. Sc. Esp. Fís. y Quím. *43* (1947), 933.
(2) *Zinzadze, Ch.*—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7 (1935), 227-30.
(3) *Schricker, J. A. y Dawson, P. R.*—J. Assoc. Official. Agr. Chem. *2* (1939), 167-79.
(4) *Sherman, M. S.*—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *14* (1942), 182.
(5) Comunicación directa a los autores.
(6) *Zinzadze, Ch.*—T. Pflauzenernähr Düngung Bodenk. *16* [A] (1930), 129-84.
(7) *Sherman, M. S.*—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *14* 1942), 183.
(8) *Denigès, G.*—Compt. Rend. *171* (1920), 802.
(9) *Ward, R. R.*—Soil Science. *27* (1933), 85-97.
(10) *Warren, C. R. y Pugh, A. J.*—J. Agr. Sc. *20* (1930), 532.
(11) *Sozanskis y Cieslicki St.*—Polish. Agr. Forest. Ann. *48* (1939), 127-35.
(12) *Kuntz, L. T.*—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *14* (1942), 855.
(13) *Bray, H. R. y Kurtz, L. T.*—Soil. Science. *59* (1945), 39.
(14) *Pett, L. B.*—J. Biochem. *27* (1936), 1672-76.
(15) *Tschopp, Ernest y Emile.*—Helv. Chim. Acta. *15* (1932), 793.
(16) *Tananieff, N. A. y Potschinok, Ch.*—Z. Anal. Chem. *88* (1932), 271-8.
(17) *Dickman, S. R. y Bray, R. H.*—Soil. Science. *52* (1941), 263.
(18) *Kitson, R. E. y Mellon, M. G.*—Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *16* (1944), 466-69.

ERRATAS OBSERVADAS EN LA NOTA I (*43* (1947), 933)

En la página 944, renglón 18, dice:

reactivos: 46,7 y debe decir: *reactivos: 47*

En la misma página, renglón 33, dice:

sulfúrico del 40 % y debe decir: *sulfúrico del 30 %*

En la página 945, renglón 8, dice:

0,15 a 0,16 y debe decir: *0,16 a 0,17*

COMPOSICION ELEMENTAL DE ARAGONITOS, *por* J. M. López de Azcona y A. Benedet.

SUMMARY

The spectrochemical arc analyses of 63 samples of Spanish and 8 samples foreign aragonites, showed that they contained the following elements: g, Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Gd, Hg, K, Lu, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sr, i, C, Yb.

A los estudios iniciados hace quince años acerca de la composición elemental de minerales, añadimos hoy el de los aragonitos. Los aragonitos fueron estudiados espectroquímicamente en España n el año 1919 por Castro Barea (1), que utilizó 7 muestras en su rabajo y reconoció espectroquímicamente la existencia de 7 elementos que son: aluminio, calcio, hierro, magnesio, manganeso, olomo y estroncio. Por estar estudiada esta variedad mineralógica no nos habíamos ocupado de incluir los aragonitos en los trabajos que estamos efectuando. Recientemente vimos una publicación de Orcel y Servigne (2) sobre análisis espectroquímicos de aragonitos, el cual encontró «tierras céricas y principalmente óxidos de praseolomio y samario en los aragonitos de España (Molina de Aragón)».

Las muestras estudiadas son 71, de ellas 63 españolas y 8 extranjeras. Están ordenadas las nacionales por coloración. Del 1 al 11 blanco, del 12 al 18 de transición del blanco al rojo, de la 19 a la 36 rojo, del 39 al 48 violeta y del 49 al 63 verde; dentro de cada grupo el número más elevado corresponde a la muestra con coloración más cercana al siguiente.

Dentro de cada coloración hay variedad de muestras por ser distinto su aspecto macroscópico. Las muestras proceden 54 de la colección del Instituto Geológico y Minero de España y 17 del Instituto Juan de Acosta. Al obtener el espectrograma por excitaciones con arco, según técnica ya descrita varias veces, comprobamos la caída de un pequeño glóbulo, por lo cual efectuábamos una mezcla íntima entre la muestra de aragonito y un peso igual de carbonato sódico purísimo para análisis Merk. La cantidad de las mezclas mencionadas que se depositan en el cráter del electrodo auxiliar de carbón hasta la volatilización total eran de 0,04 grs.

Después de efectuado el estudio se ha comprobado que existe nueve elementos en cantidad suficiente para ser sensibles con exc taciones por arco en todas las muestras; éstos son: Al, Ba, Ca Cu, Fe, Mg, Na, Si y Sr, y otro que está contenido en todas la muestras menos la 1 y la 14 que es el Mn, y diez elementos qu sólo están contenidos en algunas muestras; la plata lo está en 69 y 70, el cobalto en la 70, el gadolinio en la 69, el mercurio e las 65, 69 y 70, el potasio en la 69 y 70 en la proporción de 10^{-5} el lutecio en la 69, el níquel en las 38 y 56, el plomo en las 67 y 69 el titanio en las 17, 21, 25, 30, 34, 51, 52, 55, 59, 61, 63, 65, 66, 67, 69, 70 y 71, y el iterbio solamente en la 69; las frecuencias por elementos se consignan en el respectivo cuadro:

Elementos	Ag	Al	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	Gd	Hg	K	Lu	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sr	To
Veces encontradas en las 71 muestras.	2	71	71	71	1	71	71	1	3	2	1	71	69	71	2	2	71	71	17
Frecuencia	3	100	100	100	1	100	100	1	4	3	1	100	97	100	3	3	100	100	24

Algunos de los elementos reconocidos ahora en los aragonitos ya lo fueron anteriormente por métodos espectroquímicos; en unos magníficos cristales de Shinkolobwe (3) encontraron Schoep y Eeckhont el estroncio y plomo en la proporción de 10^{-3}, indicios de bakerio, cobalto, sodio y manganeso, al mismo tiempo que comprobaban la carencia de magnesio.

En la aplicación de las diferentes técnicas espectrales a los problemas geoquímicos tiene gran importancia la sensibilidad; con nuestras técnicas las máximas alcanzadas para las 11 tierras raras o escasas (4) son: Ce—14^{-4}, Ds—10^{-4}, Er—10^{-5}, Eu—10^{-5}, Gd—10^{-5}, Ho—10^{-5}, Lu—10^{-6}, Nd 10^{-4}, Pr—10^{-4}, Sn—10^{-4}, Tb—10^{-4}, Tu—10^{-5} e Yb—10^{-6}, y podemos afirmar que ninguna de las 71 muestras, de ellas 48 de Molina de Aragón, contienen tierras raras, salvo la muestra 69, de Hannover (Alemania), que tiene lutecio en proporción de 10^{-6}, iterbio en la de 10^{-5} y gadolinio en la de 10^{-4}.

En el adjunto cuadro se dan las proporciones para cada muestra de aragonito de los elementos contenidos en la corteza terrestre en proporción inferior al 1 %. Las muestras relacionadas están orde-

idas por coloraciones, por si aparentemente se reconocía alguna lación entre la composición elemental por métodos espectroquíicos y la coloración, pero de momento no se puede establecer nclusión alguna en este sentido.

Instituto de Química Física A. de G. Rocasolano.

BIBLIOGRAFIA

C. Barea.—Los Aragonitos de España. Trab. Mus. Nac. de Cien. Nat. Serie Geol. Núm. 24, 1919, 112 pág.

J. Orcel et M. Servigne.—Recherche d'elements rares dans quelques minéraux du calcium. C. R. Acd. Sce. París, CCXIV, págs. 833 a 35, 1942.

I. Schoep and J. Eeckhout.—A spectrographic examination of aragonite and barite from Katanga. Nature Tijdschr, XX, 134 a, 7, 1938.

J. M. López de Azcona.—Estudio espectroquímico de las tierras raras. B. I. Geol. y Minero de E., LV, 1941.

M. Servigne.—Nouvelles remarques sur les emissions infra-rouges de luminiscence des elements rares. Aplication à l'analyse. C. R. Acad. Scien. París, CCIX, 210, 1939.

27. CONJUGACION DE UN DOBLE ENLACE CON UN NUCLE AROMATICO. XVI. EL EFECTO ORTO EN LA PREPARACION D AZOMETINAS, *por* M. Lora Tamayo y F. Martín Panizo.

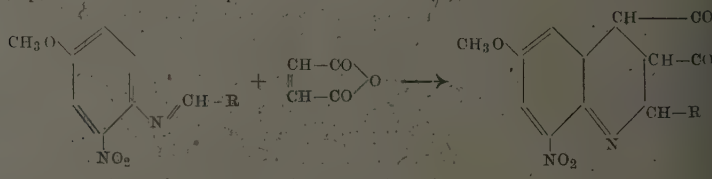
SUMMARY

Among those compounds in which the double bond in conjugation wit the nucleus, corresponds to the link—C=N—, we were interested in th case of Schiff's bases derived from 3-nitro-p-anisidine for, after a normal con densation with maleic anhydride in 1-4 position, they could possibly lead t compounds which through decarboxilation, dehydrogenation and reduction o the NO_2 group to NH_2 would be susceptible of being transformed into interes ting quinoline derivates. We did not succeed in preparing neither these no the 4-nitro-m-anisidine Schiff's bases. On the contrary, we obtained benzyli dine-2-nitro-p-anisidine (which we have not found to be previously described under different conditions and with practically quantitative yields as ligh yellow crystals with a melting point=93°-94° (from alcohol or ligroine).

The formation of kelate rings offerds an explanation for these results.

Dentro del tipo de compuestos en los cuales el doble enlace conjugado con el núcleo aromático corresponde a la unión —C=N— ofrecía interés para nosotros el caso de las bases de Schiff derivadas de la 3-nitro-p-anisidina.

Estas, en una condensación normal en 1-4 con anhídrido maleico, podrían dar cuerpos de la forma (I),



(I)

que por deshidrogenación, descarboxilación y subsiguiente reducción del grupo nitro a amino podrían conducir a compuestos del tipo de los antimaláricos, objeto hoy de intenso estudio.

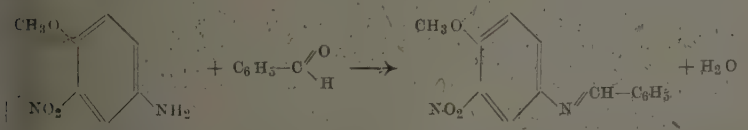
Con independencia de los problemas que plantea la condensación con anhídrido maleico propiamente dicha, a los que se ha hecho ya referencia en otra comunicación anterior (1), la preparación de las bases de Schiff de partida ofrece en muchos casos dificultades, particularmente en el que ocupa ahora nuestra atención.

(1) *M. Lora y J. Fontán.*—Estos Anales, *43*, 777 (1947).

El efecto, calentando a 140° durante cuatro horas 3-nitro-p-anisidina con doble de su proporción molar de benzaldehido no hemos conseguido la base de Schiff esperada; más del 90 % de 3-nitro-p-anisidina se recupera inalterada al final de los ensayos y solamente, tratar por éter el producto de reacción, precipita una pequeña cantidad de un cuerpo resinoso, sin punto de fusión definido, que por repetidas disoluciones en alcohol caliente y precipitación en frío no cambia de aspecto. El valor del nitrógeno es bajo respecto del correspondiente a la azometina y la purificación no se logra.

Al mismo final se llega calentando a reflujo durante 4-6 horas la disolución en alcohol de 3-nitro-p-anisidina y benzaldehido (en proporciones molares) o disoluciones en éter, benceno y acetona anhidra. Tampoco se observa la formación de base de Schiff operando con acetaldehido en medio acuoso (en frío), alcohólico o acetónico.

Por el contrario, si en vez de 3-nitro-p-anisidina empleamos 4-nitro-p-anisidina la formación de la correspondiente azometina tiene lugar fácilmente, lo mismo sin disolvente que en medio alcohólico, en tiempos de reacción inferiores a dos horas y con rendimientos prácticamente cuantitativos:



La benciliden-2-nitroanisidina obtenida, que no hemos encontrado descrita, se presenta perfectamente cristalizada en finas agujas de color amarillo claro (de alcohol) y p. f. = 93-94°.

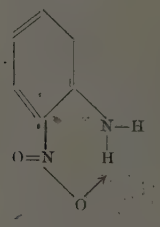
En las nitranilinas ocurre algo semejante; las N-benzal-3 y 4-nitranilinas se obtienen sin dificultad calentando a 120-130° la respectiva nitranilina con una cantidad aproximadamente doble de la teórica de benzaldehido (2), hirviendo a reflujo en alcohol durante 3 horas e incluso, para la m-nitranilina, calentando en baño maría una suspensión acuosa de m-nitranilina y bezaldehido durante 5 horas, con agitación (3). A propósito de la N-benzal-2-nitranilina, en cambio, dicen Ingold y Piggott (4): «Esta sustancia, que no ha sido descrita con anterioridad, se prepara calentando

(2) *Rohde.*—Ber. 25, 2053 (1892).
(3) *Vatulya.*—J. en. Chem. (U.R.S.S.), *15*, 653 (18945, Ref. de C.A. *40*, 708 (1946).
(4) Chem. Soc., *121*, 2804 (1922).

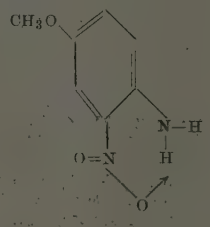
benzaldehido con un equivalente de orto-nitranilina, sin disolvente hasta que el desprendimiento de vapor de agua ha cesado casi por completo. *La condensación no es cuantitativa.*» Repetidas por nuestra parte estas experiencias, no hemos conseguido rendimientos superiores al 20 % de azometina pura, mientras que con las nitranilinas isómeras son del 80-90 % en la condensación sin disolvente y del 66-70 % en las condiciones de Vatulya (3).

Los resultados anteriores ponen de manifiesto que la posición del grupo NO_2 en orto con relación al grupo NH_2 dificulta la condensación de éste con los aldehidos para dar azometinas y que esta dificultad puede incrementarse por la presencia del grupo metoxilo. Ya Lora y Fontán (loc. cit.) advierten que la formación de base de Schiff es más fácil con la anilina que con la p-anisidina.

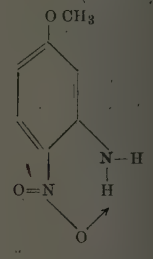
Estos hechos pueden interpretarse por la formación de anillos de quelato en todos los casos en que se encuentran grupos NO_2 y NH_2 en posición *orto*:



(II)



(III)



(IV)

La determinación de puntos de fusión bajo agua en las nitranilinas, demuestra bien claramente este efecto de quelación en el isómero orto ($\Delta = 1{,}5°$), pero en las nitro-anisidinas no existe relación entre los resultados de esta medida y la formación de azometinas. La 2-nitro-p-anisidina y la 3-nitro-p-anisidina dan depresiones muy próximas y en la 4-nitro-m-anisidina alcanza ésta el valor mayor. Sin embargo, de ello, sólo la 2-nitro se condensa bien con benzaldehido.

Sin duda, la influencia del tercer sustituyente —O . CH_3 desvaloriza este medio de relacionar la estabilidad de los quelatos.

Las medidas crioscópicas de la posible asociación no dan resultados utilizables por la escasa solubilidad de los productos en los disolventes ordinariamente empleados.

En la parte experimental se detalla la preparación de las nitro-

anisidinas en aquellos aspectos que pueden resultar incompletos en las referencias bibliográficas que se siguen.

Las determinaciones de nitrógeno se hicieron por el método de Kjeldahl, con la modificación de Fleury y Levaltier para derivados nitrados (5), prolongando hasta dos horas el tiempo de reducción que aquellos autores cifran en treinta minutos.

PARTE EXPERIMENTAL

I.—Preparación de la 3-nitro-p-anisidina.

Acetilación de la anisidina.—Se trata la p-anisidina con anhídrido acético (5 % de exceso), con arreglo a las indicaciones de W. Lauer y colab. (6). El producto se recristaliza en alcohol de 45°.

Con p-anisidina comercial, los cristales así obtenidos suelen tener color pardusco. Por nueva recristalización, hirviendo con un poco de carbón decolorante, se obtiene producto perfectamente blanco de p. f. = 128°. Rendimiento, 90 %.

3-nitro-acetil-p-anisidina.—20 gr. del derivado acetilado anterior se disuelven en 33 c. c. de anhídrido acético y 66 c. c. de ácido acético glacial. Se enfría la disolución con hielo y sal añadiéndose, gota a gota y agitando (mecánicamente), 5 c. c. de ácido nítrico fumante ($d = 1{,}49$). La temperatura interior se mantiene por debajo de 0° durante toda la operación. Terminada la adición, se continúa agitando 3 horas más a esa temperatura y la masa se vierte, poco a poco y agitando sobre hielo.

El producto, recristalizado en cloroformo, funde a 116°. Rendimiento, 76 %.

3-nitro-p-anisidina.—Se calientan, sobre baño maría, 16 gr. de 3-nitro-acetil-p-anisidina con 40 c. c. de una mezcla a volúmenes iguales de agua y ácido sulfúrico durante dos horas. La masa reaccionante se diluyye, entonces, en 100 c. c. de agua y se alcaliniza fuertemente con amoníaco. Se filtra el producto insoluble y se recristaliza en alcohol de 30°

Rendimiento, 95 %. p. f. = 124°.

II.—Preparación de la 2-nitro-p-anisidina

2-nitro-acetil-p-anisidina.—Se obtiene, según la Pat. Alem. 101.778, «por acción del ácido nítrico ($d = 1{,}34$) sobre la acetil-p-anisidina disuelta en ácido sulfúrico concentrado» (7).

En los primeros ensayos se aisló este producto, con rendimientos del 40-50 %, siguiendo la patente citada. P. f. = 148°. (Según Reverdin y Buckly (8)

(5) Bull. Soc. Chim. (4), *37*, 330 (1925).
(6) Amer. Soc., *68*, 1547 (1946).
(7) C., *1899-I*, 1175.
(8) Bull. Soc. Chim. (3), *35*, 1111 (1906).

funde a 148-149°). En experiencias sucesivas se prescindió de separarle, o
niéndose la 2-nitro-p-anisidina directamente, según se indica a continuac

2-nitro-p-anisidina, directamente de la p-anisidina.—Los mejores resulta
se han obtenido de la manera siguiente; en la que se recogen de una pa
las indicaciones de la patente citada y de otra las observaciones de Heidell
ger y Jacobs (9). Se disuelven 12 gr. de acetil-p-anisidina en 30 c. c.
sulfúrico concentrado y se agregan gota a gota y agitando mecánicame
10 gr. de ácido nítrico ($d=1,34$) disueltos en 10 c. c. de ácido sulfúrico c
centrado. La temperatura se mantiene a 20-25°.

La masa reaccionante se diluye en 160 c. c. de agua y se calienta u
hora a baño maría. Se alcaliniza fuertemente con NaOH y se extrae
éter. Evaporando el disolvente queda un producto rojo cristalino, que fu
a 48-50°. Recristalizando en tolueno, previa ebullición de cinco minutos
un poco de carbón activo, se obtiene un cuerpo bien cristalizado de p. f. = 56-5
Rendimiento, 55 %.

En aquellas operaciones donde se separó la 2-nitro-acetil-p-anisidina,
saponificación de ésta se hace como para la 3-nitro-acetil-p-anisidina. L
rendimientos, sobre p-anisidina, son del 30-35 %.

III.—Preparación de la 4-nitro-m-anisidina

Acetil-m-anisidina.—La acetilación de m-anisidina se hace como en l
casos anteriores. El producto de reacción se vierte sobre agua fría, agregá
dose amoníaco hasta neutralización (*). Se hierve cinco minutos con carb
decolorante y se filtra en caliente.

Cristales blancos de p. f. = 81°. Rendimiento, 90-92 %.

4-nitro-acetil-m-anisidina.—Se agrega 1 gr. de acetil-m-anisidina por ca
5 c. c. de ácido nítrico ($d=1,40$) mantenido a 0° (10). Rendimiento en produ
to nitrado, 65-70 %.

Este producto de nitración está formado por una mezcla de 4 y 6-nitro-acet
m-anisidina, separables por ebullición con ligroína. Rendimiento en 4-nitr
acetil-m-anisidina, con relación a acetil-m-anisidina, 15-20 %. Cristales lig
ramente amarillos de p. f. = 124°.

Hemos obtenido mejores rendimientos en el isómero que nos interesab
operando de modo semejante a como se preparó la 3-nitro-acetil-p-anisidi
(aunque también se obtiene mezcla de isómeros). Aquéllos oscilan entre
y 50 %.

4-nitro-m-anisidina.—Se saponifica el producto anterior en las condicion
anteriormente apuntadas.

Se obtiene un producto amarillo sucio de p. f. = 128°. Por recristalizaci
en alcohol de 40 %, previa ebullición de cinco minutos con carbón decoloran
conseguimos cristales amarillo claro de p. f. = 130°, coincidente con el da

(9) Amer. Soc., *41*, 1455 (1919).
(*) Si no se hace esto la cristalización es a veces difícil.
(10) *Reverdin y Widmer.*—Ber. *46*, 4071 (1913).

or otros autores (11), que emplean para la purificación la sublimación en cío. Rendimiento, 78 %.

J.—Ensayos de condensación de 3-nitro-p-anisidina y 4-nitro-m-anisidina con acetaldehido y benzaldehido

A. *En medio acuoso.*—Se preparan muestras de 200 c. c. de disoluciones turadas de estos compuestos (su solubilidad en agua a la temperatura ambien- es menor de 1 %) y se agrega a cada una 1 gr. de acetaldehido, mante- endo el matraz a 0° durante muchas horas y agitando de vez en cuando. l cabo de varios días no se observa reacción, recuperándose, inalterado si todo el producto de partida.

B. *En medio alcohólico.*—Se disuelven 2 gr. de 3-nitro-p-anisidina o de nitro-m-anisidina en 200 c. c. de alcohol absoluto (también en éste la solu- ilidad es pequeña en frío), se enfría la disolución a 0° y se añaden 3 c. c. e acetaldehido. Se deja en hielo dos días agitando de tiempo en tiempo, se gregan 200 c. c. de agua y se deja veinticuatro horas.

Se depositan algunos cristales que se identifican como de los productos riginales. Por diluciones sucesivas o evaporación del alcohol en baño maría, obtienen nuevas cantidades de producto sin transformar; hasta 94 % de s cantidades empleadas.

A los mismos resultados se llega con benzaldehido.

C. *En alcohol hirviendo.*—A 2,5 gr. de cada una de las referidas nitro- nisidinas en 150 c. c. de alcohol de 96° se agregan 1,6 c. c. de benzaldehido ecién destilado (proporción molar, 1:1) y se hierve 3-4 horas a reflujo. Al abo de cuarenta y ocho horas de reposo, se depositan cristales de los cuer- os de partida. Por gradual evaporación del disolvente se van depositando uevos cristales, que previa recristalización en alcohol, funden correctamente las temperaturas de los productos originales. Se recupera alrededor de 90 %, e producto inalterado.

D. *Sin disolvente.*—Se calientan a 140-150° durante cuatro horas, en año de aceite, mezclas de 3,8 gr. de benzaldehido con 3 gr. de 3-nitro-p-ani- idina ó 4-nitro-m-anisidina y se deja veinticuatro horas en reposo. No se roduce cristalización, pero al agregar 50 c. c. de éter se separa, en ambos asos, un producto resinoso que solidifica después como cuerpo pardo-negruzco n punto de fusión definido.

Este producto se disuelve parcialmente en alcohol a ebullición y precipita le nuevo al enfriar. Ni la parte insoluble, ni la precipitada de alcohol funden orrectamente; la última, repetidas varias veces la disolución y subsiguiente recipitación, es la que se emplea para el análisis.

Al diluir el alcohol, del que se ha precipitado el producto a que acabamos le hacer referencia, precipita un nuevo compuesto que recristalizado de al- ohol (después de hervir con carbón activo), funde correctamente a la tempe- atura que corresponde al cuerpo de partida.

(11) *Beils.* XIII, 421.

Análisis

Producto de 3-nitro-p-anisidina, 0,3226 gr. sust.; N=9,55 %.
Producto de 4-nitro-m-anisidina, 0,2008 gr. sust.; N=9,32 %.
Calculado para $C_{14}H_{12}O_3N_2$, N=10,93 %.

De las disoluciones etéreas cristalizan, al evaporar el disolvente, 3-nitro-p-anisidina ó 4-nitro-m-anisidina sin transformar. En todos los ensayos se recupera un total de más del 80 % de las nitro-anisidinas utilizadas.

V.—Condensación de 2-nitro-p-anisidina con benzaldehido

En alcohol hirviendo.—Se calienta a reflujo sobre baño maría, durante dos horas, una disolución de 2 gr. de 2-nitro-p-anisidina y 1,8 gr. de benzaldehido recién destilado (un poco más de benzaldehido de lo que corresponde a la proporción molar 1:1) en 25 c. c. de alcohol. Se deja veinticuatro horas a la temperatura ambiente, cristalizando un producto amarillo. Por recristalización en alcohol se obtienen agujas de color amarillo claro y p. f.=93°. Rendimiento, 96 %.

Sin disolvente.—Se calientan dos horas a 140° sobre baño de aceite mezcla de 3 gr. de 2-nitro-p-anisidina y 3,8 gr. de benzaldehido (proporción molar 1:2). Al producto de reacción frío se añaden 50 c. c. de éter y se deja cuarenta y ocho horas en reposo. Aparece un abundante depósito de cristales amarillos de p. f.=92-93°, que recristalizados en alcohol funden a 93°.

Al líquido etéreo se agregan 50 c. c. de éter de petróleo y se deja de nuevo cuarenta y ocho horas. Se forman nuevos cristales del mismo punto de fusión, previa recristalización en ligroína. Rendimiento prácticamente cuantitativo.

Análisis

Peso de sustancia, 0,2520 gr. Nitrógeno, 11,17 %.
Teórico para $C_{14}H_{12}O_3N_2$, 10,93.

VI.—Depresiones del punto de fusión bajo agua

Sustancia	p. f. bajo agua	p. f. normal	Δ
Orto-nitranilina	69,5°	71°	1,5°
Meta-nitranilina	97°	114°	17°
Para-nitranilina	116°	147°	31°
2-nitro-p-anisidina	41°	57°	16°
3-nitro-p-anisidina	111°	124°	13°
4-nitro-m-anisidina	104°	128°	24°

Instituto de Química «Alonso Barba».
Sección de Química Orgánica.
Madrid.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL DERIVADO MANGANOSO DE LA SACARINA, *por* M. Font-Altaba y F. Hernández Gutiérrez.

SUMMARY

The constitution of manganese saccharinate previously determined, was confirmed, establishing its density and crystalographic constants.

Al describir unas nuevas reacciones microquímicas de la sacarina en un trabajo anterior (1), se exponía la obtención de un sacarinato manganoso, útil como diferencial en el reconocimiento del fulcorante, para el que se fijaba la composición

$$(C_6H_4(CO)SO_2N)_2Mn,\ 5H_2O,$$

observando en el estudio previo sobre dicho compuesto que calentado a 110° perdía cuatro moléculas de agua, abandonando la quinta a 160-170°, atribuyendo a esta circunstancia la composición apuntada por Defournel (2) al describirlo, en la que le adjudicaba solamente cuatro moléculas de agua de cristalización.

Se han repetido las determinaciones del agua de cristalización, que se han efectuado por pérdida de peso; en el cuadro I se dan los datos que relacionan esta disminución de peso con la temperatura y el tiempo, construyéndose, con los porcentajes hallados, la curva correspondiente (fig. 1), en la que destaca la pérdida de agua en dos zonas, una comprendida entre los 110-160°, en la que se eliminan las cuatro primeras moléculas, como se ha dicho, y otra, entre los 160° y 170°, en la que el producto queda anhidro.

Cuadro I

Temperatura	Calefacción horas	Pesos en grs.	Pérdida en grs.	Pérdida en %
110°	0	2,2945	—	—
—	2	2,1018	0,1927	8,39
—	4	1,9815	0,3130	13,64
—	9	1,9815	0,3130	13,64
130°	1	1,9800	0,3145	13,70
140°	1	1,9795	0,3150	13,72
150°	1	1,9790	0,3155	13,75
160°	4	1,9787	0,3158	13,76
170°	5	1,8845	0,4100	17,87
—	10	1,8831	0,4114	17,93

La pérdida calculada para cuatro moléculas de agua es d 14,13 % (hallado a 110°, 13,64 %) y la correspondiente a la elim nación total de agua de cristalización, de 17,68 % (hallado a 160 170°, 17,93 %).

La determinación de las densidades del sacarinato anhidro, mon y pentahidratado, se efectuó valiéndonos de un picnómetro d 10 c.c. y del benceno como líquido de desplazamiento, en el qu se comprobó la insolubilidad del sacarinato a la temperatura d

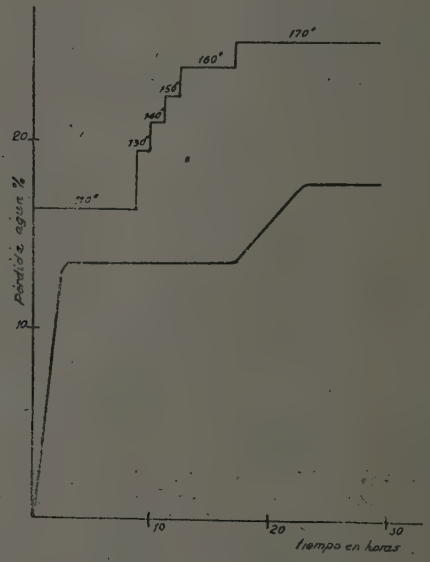


Fig. 1

20° a que operamos y que se mantuvo constante durante las expe riencias, en el termostato descrito en memorias anteriores (3,4). La densidad del benceno empleado era de 0,8828 a 20°. El producto se pulverizó finamente, extrayendo el aire ocluído practicando el vacío.

Las densidades halladas, promedio de dos determinaciones con cordantes, son las siguientes:

$(C_7H_4O_3SN)_2Mn$, $5\,H_2O$	1,745
$(C_7H_4O_3SN)_2Mn$, H_2O	1,718
$(C_7H_4O_3SN)_2Mn$	1,722

Con estos datos se calcula el volumen molecular (operándose a temperatura muy apartada de aquella a que el producto anhidr

pieza a descomponerse, lo que ocurre sin fundir, lo hemos deter-nado directamente, a partir de la densidad a 20°), deduciendo el rrespondiente al agua de cristalización. El hecho de que las dis-as moléculas de agua ocupen un volumen diferente depende, dentemente, de la tenacidad con que se hallen unidas al sacari-o y de la cantidad de calor necesario para expulsarlas (5), pero diferencia entre estos volúmenes moleculares es insuficiente para ablecerla, desde el punto de vista estructural, en el modo de ha-se enlazadas en la red cristalina del sacarinato, pudiendo, sin bargo, indicar que tienen funciones cristaloquímicas distintas.

	Densidad	P. mol.	Vol. mol.	Vol. mol. del H_2O de crist.
$(H_4O_3NS)_2Mn$, 5 H_2O	1,745	509,21	291,8	
				9,3
$(H_4O_3NS)_2Mn$, H_2O	1,718	437,14	254,5	
				11,1
$(H_4O_3NS)_2Mn$,	1,722	419,13	243,4	

En la nota anterior se exponía que la observación microscópica los cristales nos permitía incluirlos en la holoedria monoclínica,

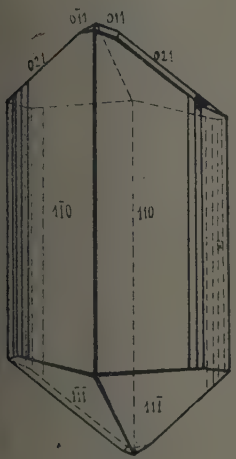


fig. 2

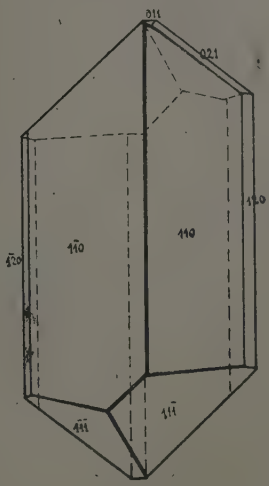


fig. 3

cialando un intento de orientación y descripción de formas ho-dricas.

Se obtienen cristales macroscópicos del derivado manganoso de

la benzoilsulfimida, operando en la forma descrita (1); para co
seguirlos fácilmente medibles en el goniómetro, con caras brilla
tes y lisas, como se requieren para lograr resultados precisos en
cálculo de sus constantes, se producen así cristales relativame
grandes, muy transparentes, que crecen apoyándose por una de s
caras {110}, alcanzando a las 36-48 horas desarrollo suficiente;
los que se dejan más tiempo en contacto con las aguas madres,
producen irregularidades que dificultan las determinaciones.
presentan en grandes agregados irregulares, estrellados, y en cr
tales sueltos, no maclados, de forma muy regular, presentan
hábitus prismático, ligeramente tabular—debido al ángulo que fo
man las caras prismáticas {110}, que son las de mayor desarrollo
coronados todos ellos por caras piramidales, perfectamente regul
res, bien desarrolladas y muy brillantes, acompañadas por otras
desarrollo pequeño con menos constancia en su aparición y que

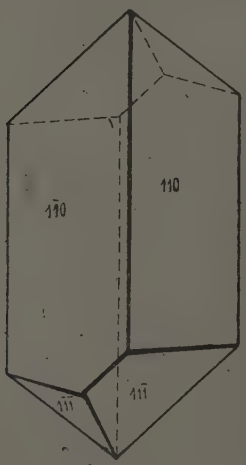


Fig. 4

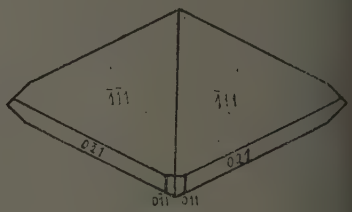


Fig. 5

encuentran truncando las aristas de las caras anteriores con la
prismáticas. La figura 2 da idea de un cristal en el que se halla
representadas todas las caras encontradas en los diferentes crist
les medidos; en las figuras 3 y 4 se representan cristales distinto
pudiéndose observar, pese a las variaciones de las formas que e
ellos existen y el diverso desarrollo relativo de sus caras, la sem
janza que todos presentan en el hábitus; el de la figura 5 represe
ta el cristal visto por su parte superior. Los cristales de las figu

rs 3 y 4 son casi iguales a los observados en la reacción microquí-ica citada (figs. 1 y 2; microfotos I y II), según puede verse, mparando el dibujo que acompaña con los de la nota mencionada.

Se confirma la impresión dada sobre la clase cristalina de esta pecie química, perteneciente a la holoedria monoclínica, M_1 (Par-llo), C_{2d} (Schoenflies), con un eje binario y un plano de simetría, ase a la que también pertenece la sacarina (6, 7, 8) y, tal vez, el carinato sódico, puesto que existen dudas sobre la cristalización mbica que se le atribuye, discusión que será objeto de una nueva municación. La orientación de estos cristales queda perfectamen-

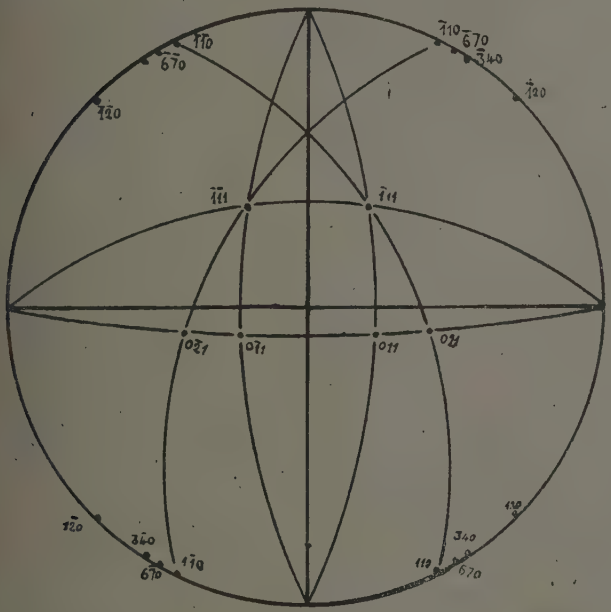


Fig. 6

e fijada, ya que el eje binario de simetría deberá llevarse a coinci-lir con el 2.° eje cristalográfico [010] y el plano de simetría será aralelo al 2.° plano cristalográfico (010).

La figura 6 corresponde a la proyección estereográfica del cris-al de la figura 2, en la que pueden observarse las siguientes for-nas cristalinas:

Prismas de 3.er orden:

{110} con todas sus caras de gran constancia en su aparición y el máximo desarrollo; reflejos regulares.

{120} caras de aparición muy constante, de desarrollo peque dando reflejos buenos.

{670} pueden considerarse como caras vecinales de las {110}, p sentando desarrollo irregular; reflejos regulares.

Prisma de 4.° orden:

{11$\bar{1}$} con todas sus caras de aparición constante, de gran desar llo, y cuyos reflejos son los mejores que se observan, p diendo considerarse como excelentes.

Prismas de 1.er orden:

{011} con sólo parte de sus caras, de aparición un tanto irregul

{021} y de desarrollo siempre pequeño.

Hemos encontrado en los distintos cristales por nosotros me dos, todas las caras correspondientes a estas formas cristalinas, d biendo notarse tan sólo la falta de ($\bar{3}40$).

Las constantes cristalográficas calculadas para el sacarina manganoso pentahidratado son:

$$a:1:c=0{,}493685:1:0{,}48262\,; \qquad \beta=99°\,33'\,11''$$

En el cuadro II se hallan los valores observados para las di tintas formas cristalinas, el valor calculado a partir de las consta tes cristalográficas y la diferencia existente entre ellos.

CUADRO II

Indices	Valores observados		Valores calculados		Diferencias	
	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ
110	64°02'29"	90°	—	—	—	—
120	45°58'36"	90°	45°45'51"	90°	+12'45"	—
340	57°35'14"	90°	57°00'32"	90°	+34'42"	—
670	60°20'47"	90°	60°24'06"	90°	—03'19"	—
011	19°02'37"	26°59'30"	19°13'18"	27°04'09"	—10'41"	—04'5
021	9°40'52"	44°03'51"	9°53'26"	44°24'56"	—12'34"	—21'0
11$\bar{1}$	59°36'48"	43°39'17"	—	—	—	—

Presentan una gran birrefringencia, careciendo de pleocroísm propiedad que los diferencia, además de su forma, de los de saca nato sódico, detalle de interés analítico. Son transparentes e inc

ros, pero adquieren coloración rosada, típica de las sales mangasas, cuando se deshidratan. El plano de los ejes ópticos es paralelo al 2.º pinacoide (010).

BIBLIOGRAFÍA

1) *F. Hernández Gutiérrez y M. Font Altaba.*—Anales S. Esp. Fís. Quím., 1947, *53*, 471.
2) *H. Defournel.*—Bull. Soc. Chim., 1901 (3), *25*, 322, 386.
3) *F. Hernández Gutiérrez.*—Anales Soc. Esp. Fís. Quím., 1945, *51*, 539.
4) *F. Hernández Gutiérrez.*—Ion, 1946, *6*, 365.
5) *E. Moles.*—Anales Soc. Esp. Fís. Quím., 1925, *23*, 557.
6) *W. J. Pope.*—J. Chem. Soc., 1895, *67*, 986; Z. f. Krystallogr., 1896, *25*, 567; Nature (London), 1899, *59*, 618; Z. f. Krystallogr., 1901, *34*, 432.
7) *W. Barlow y W. J. Pope.*—Trans. Chem. Soc., 1906, *89*, 1.675.
8) *F. M. Jaeger.*—Z. f. Krystallogr., 1907, *44*, 61.

Secciones de Química Analítica del Instituto «Alonso Barba» y de Cristalografía del Instituto «Lucas Mallada».
Universidad de Barcelona.

29. OBTENCION DE ALUMINA CON MATERIAS PRIMAS NACIONALES. DISGREGACION ALCALINA DE UN CAOLIN. III, *por* José Manuel Pertierra.

SUMMARY

If a sample of nearly pure kaolinite is calcined at different temperatures between 700° and 900° C., a great part of its alumina content can then be extracted with mineral acids. The disgregation of kaolinite with a mixture of sodium and calcium carbonates allows for the solubilization of up to 84 % of total alumina.

The following variables were studied: relation between the carbonates and the kaolinite in moles, the increase in temperature between 700° and 1.100° C. and the variation in the time of reaction.

Las arcillas están formadas principalmente por silicatos dobles de alúmina hidratados, conteniendo impurezas de otros silicatos alcalinos y alcalinotérreos, así como cuarzo, feldespato, limonita y silicato de hierro. Dada la posibilidad de aislar, por elutriación de las arcillas cerámicas y caolines de Galicia, el silicato de aluminio casi puro, caolinita, fué decidido el estudio de su tratamiento para la obtención de la alúmina.

Los métodos propuestos para dicha separación y preparación, ya sea por vía ácida o alcalina, constituyen un gran número y han sido revisados por Frary y Mason (1).

La disgregación de las arcillas, por descomposición con ácidos minerales, ha sido propuesta en diferentes circunstancias para la preparación de sales de aluminio y de alúmina y aplicada industrialmente en Alemania y Estados Unidos de N. A. (2).

Ya Sokoloff (3) había mostrado que, para facilitar el ataque por el ácido, era esencial una previa deshidratación de la arcilla.

Según queda señalado en otro trabajo de esta serie, la caolinita pierde su agua de cristalización a la temperatura de 480° C., quedando libre la alúmina. La caolinita, como había señalado Le Chatelier (4), pierde su agua, a una temperatura aproximada de 500° C. Después de esta deshidratación, la alúmina se hace más fácilmente soluble y extraíble desde las arcillas. Después de ser calentada a temperaturas superiores a 900° C., la caolinita se hace de nuevo insoluble en los ácidos minerales.

Los siguientes resultados confirman esta solubilización de la mina de una caolinita, preparada por nosotros, mediante lixiviación de un caolín de Lage, provincia de La Coruña.

Temperatura de calcinación °C	Tiempos horas	Al_2O_3 % del total
No calcinada	—	4,3
		3,8
700	1	61,0
	2	61,4
	3	68,1
800	1	63,2
	2	61,8
	3	79,9
900	1	3,3
	2	3,1
	3	5,0

Para la extracción de la alúmina fué utilizado el ácido clorhídrico diluído al 10 %. En la columna tiempos horas, figuran las duraciones de calentamiento de las muestras de caolinita antes de su lixiviación.

También Mellor y Holdcroft (5) y Solokoff (6) señalaron que al deshidratar la caolinita quedan libres la alúmina y la sílice.

Este caolín contiene, una vez purificado por elutrición, 41,58 % de alúmina y 44,90 % de sílice. O sea, $1\,Al_2O_3$, $1{,}83\,SiO_2$.

La extracción de la alúmina desde la caolinita puede también ser lograda mediante la disgregación alcalina, que es de gran interés desde el punto de vista químico. Ya en 1880, H. Miller (7) propuso la descomposición de las arcillas con los carbonatos sódico y de calcio, a alta temperatura, y Packard (8) utilizaba una mezcla de carbonatos sódico y de calcio a la temperatura de 1.000° C. El mejor rendimiento, según estas patentes, se alcanza cuando la mezcla contiene por cada mol de sílice dos moles de cal y para cada mol de alúmina dos moles de carbonato sódico. Estos datos fueron confirmados por V. Gerber (9) y también por H. Speckter (10).

Por reacción de la caolinita con los citados carbonatos se forma aluminato sódico y silicato cálcico, aunque también ocurre la formación de un compuesto insoluble, que reteniendo gran parte de

la sosa, significa una pérdida, que ha hecho poco interesante, de el punto de vista industrial y comercial, al proceso de disgregac alcalina, si bien un proceso de sinterización con carbonato cálc y de sodio ha sido aplicado industrialmente en América, en co binación con el proceso Baeyer, para el tratamiento de bauxitas pobre calidad.

Las reacciones no han sido enteramente aclaradas, y debe s útil la investigación de los resultados alcanzados en la disgregaci alcalina de la caolinita casi pura, tal como la que hemos prepara con el caolín de Lage, al variar la duración de la reacción de di gregación, la temperatura y el estado de dicha sustancia, median previos tratamientos térmicos.

Para la fórmula estructural de la caolinita han sido propuest diferentes modelos. Los nuevos puntos de vista de su constituci están basados en los espectros de rayos X, según W. Bragg (1 y distingue en la molécula de la caolinita cinco diferentes capa poseyendo grupos tales como 6 OH, 4 Al, $4O_2+2(OH)$, 4 Si, 6 y dando por esto la fórmula

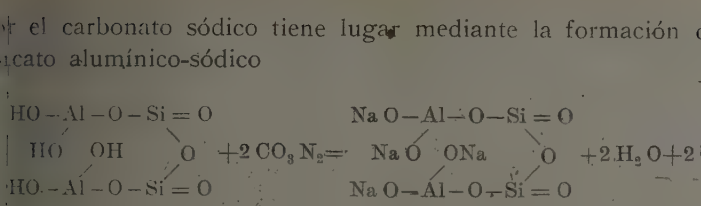
$$\begin{array}{c} HO-Al-O-Si=O \\ \quad HO \quad OH \quad O \\ HO-Al-O-Si=O \end{array}$$

El caolín, además de agua de constitución, contiene agua h groscópica, que pierde sobre ácido sulfúrico concentrado o por c lentamiento a temperaturas entre 130-150° C. La caolinita no ced su agua de constitución de un modo gradual. Puede ser calentad durante 4-5 horas a la temperatura de 350° C. sin alcanzar un des prendimiento en agua superior al 0,9 % del total de agua. Prolon gando hasta 200 horas el tiempo de calentamiento a dicha tempe ratura, se llega a una posición de equilibrio en el proceso de des hidratación, ya que las reducciones de peso no sobrepasan ya d 0,0005 grs.

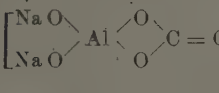
La formación del aluminato sódico soluble en agua puede expl carse por aquella creencia de estar cada átomo de aluminio unido dos grupos hidroxilos, siendo la fórmula de dicho aluminato, segú Treadwell y Juerker (12), la de $(OH)_2AlONa$.

Según Gruner (13), la destrucción de la molécula de la caolini

el carbonato sódico tiene lugar mediante la formación de un
icato alumínico-sódico



También por la acción del carbonato cálcico ocurre la forma-
n de un ortosilicato según P. Niggli (14) y Weyer (15), y por
acción de dicho carbonato cálcico sobre los restos de aluminato
puede esperar la formación de una sal



e por la acción del agua regenera los carbonatos sódico y cálcico
forma aluminato sódico, según W. D. Treadwell y H. Schnee-
rger (16).

Resultados experimentales de la disgregación

Las primeras experiencias orientadoras, permitieron conocer, que los me-
es rendimientos en alúmina solubilizada por el tratamiento a las tempe-
uras de 800-900° C., en un horno eléctrico de tipo mufla, con resistencias
carborundum, se obtienen cuando las cantidades de los carbonatos sódico
cálcico, están en la relación molar de 3 :5, por cada mol. de caolinita.

La reacción de disgregación, puede ser representada por la ecuación :

$$2\,Si\,O_2,Al_2\,O_3 + 2\,CO_3\,Na_2 + 5\,CO_3\,Ca = 2\,Si\,O_4\,Ca + 5\,CO_2 + \\ + [(Na\,O)_2\,Al\,O_2\,CO]_2\,Ca$$

La masa sintetizada en crisoles, es sometida a la extracción con agua ca-
nte, y filtrada, antes de proceder a la precipitación del aluminio, desde
solución de aluminato sódico obtenido, mediante el dióxido de carbono a
mperatura de 70° C. La precipitación es cuantitativa y después de la calci-
ción, proporciona una alúmina blanca de nieve, con sólo indicios de hierro
sílice.

Para conocer la cantidad necesaria y conveniente, de mezcla disgregante,
efectuó una serie de experiencias en las cuales fué aumentada la relación
tre las cantidades de la mezcla de carbonatos y de la caolinita. Los resultados

reunidos en la siguiente tabla, señalan cómo a partir de una proporción d moles de carbonato sódico y cinco de carbonato cálcico por cada mol. de ca nita, la cantidad de alúmina solubilizada, después de la disgregación a temperatura de 900° C. durante dos horas, no mejoran los rendimientos, e tiendo más bien una ligera tendencia hacia la disminución, probablem por formación de polisilicatos y sílicato de alúmina.

Carbonatos						
Caolinita	1,6	1,9	2,5	3,1	3,8	4,3
Al_2O_3 % soluble... ...	13,7	26,0	45,7	73,4	70,1	68,5

Por tanto, se decide, dada la conveniencia de un mezclado íntimo en los reactivos sólidos, dos series de experiencias: 1) mezclado mecánico un molino de bolas de porcelana, y 2) un mezclado más perfecto, mediar la formación del carbonato cálcico en el seno de una suspensión de caolin en agua. Para esto, se mezclaba hidróxido cálcico mantenido en agua c la suspensión de la caolinita y se añadía la solución de carbonato sódico cantidad exigida para la precipitación del carbonato cálcico, además de necesaria para alcanzar, después de evaporar a sequedad la proporción 3 a entre los carbonatos cálcico y de sodio, exigida por la disgregación.

Los resultados señalan la conveniencia de obtener una mezcla lo más íntir posible, entre los reactivos de disgregación y la caolinita, por su compar ción con los resultados alcanzados con las mezclas obtenidas mecánicament

	Al_2O_3 % soluble
Mezclado mecánico	58,5
Mezcla por precipitación	82,7

Otros dos factores han sido también considerados: la temperatura y tiempo de reacción.

La elevación de la temperatura de disgregación provoca dos resultad que están en desacuerdo, desde el punto de vista de la aplicación del proce a la industria de la alúmina.

La cantidad de álcali recuperado desde la solución del aluminato, despu de precipitar el hidróxido, tiende a disminuir, cuando aumenta la temperatu del proceso de sintetización. Por el contrario, la cantidad de alúmina disuel o solubilizada, crece sin que sean obtenidas ventajas ya a temperaturas s periores a 900° C.

Los siguientes resultados de esta serie de experiencias, en la que fué aume tada la temperatura del tratamiento de la mezcla íntima, por precipitación los carbonatos y la caolinita, durante dos horas son:

Temperatura °C	Al_2O_3 % soluble
700	6,2
750	8,6
800	60,5
850	78,0
900	81,4
950	83,7
1.000	83,3
1.100	84,0

La recuperación de la cantidad de álcali que queda insolubilizada, exige u continuar el estudio de la disgregación alcalina. Aproximadamente, des-13 al 38 % del álcali, queda en forma insoluble, según sea la temperatura tratamiento, y esta pérdida significa una seria dificultad en la aplicación ustrial del proceso.

Hemos ensayado la descomposición de la sal formada por el aluminato ico y el carbonato cálcico, mediante la acción sobre la misma, del agua uida a presión, en un autoclave, que ha permitido, a temperaturas de -180° C., solubilizar gran parte del álcali contenido en dicho compuesto.

En el método original de Pedersen, las bauxitas, muy ricas en sílice, con-iendo por tanto sílice combinada en la caolinita, se tratan con cal, un mine-: de hierro y cok a las altas temperaturas de un horno eléctrico de arco, a separar hierro con más o menos silicio y una escoria muy rica en mina y cal, pero pobre en sílice. Lixiviada esta escoria, con una solución uída (3-8 %) de carbonato sódico, permite obtener la disolución del alumi-to sódico, que por carbonatación regenera el carbonato sódico, que vuelve proceso de extracción y produce un precipitado de hidróxido de aluminio.

Según una modificación propuesta por T. P. Hignett (17), se puede extraer alúmina desde las arcillas, mediante su calcinación con el carbonato cálci-solamente. La recuperación alcanzada de alúmina llega hasta el 90-95 % la alúmina total. Se forma un aluminato cálcico (5 CaO, 3 Al_2O_3) y el cato de calcio (2 CaO, SiO_2) con desprendimiento de dióxido de carbono, e puede ser utilizado para la precipitación del hidróxido de aluminio, desde solución de aluminato sódico.

La alúmina obtenida en estos ensayos, resulta de una pureza elevada y ede ser considerada, como adecuada para su tratamiento en la metalurgia aluminio metálico.

Los porcentajes de sílice y de óxido férrico, son del orden de la tercera ra decimal, después de someter la solución de aluminato a un proceso de licación.

En la serie de experiencias efectuadas para conocer la influencia del tiem-de reacción, los resultados alcanzados para las mezclas íntimas por precipi-ión del carbonato cálcico, figuran en la siguiente tabla:

Tiempo de reacción	Al_2O_3 % soluble
1 hora a 1.000° C.	82,7
2 » »	80,1
3 » »	73,4
5 » »	73,4

Los rendimientos en alúmina solubilizada,, expresados en porcentajes de la cantidad total de alúmina, disminuyen ligeramente al aumentar los tiempos de reacción.

La reacción de disgregación, es sin duda muy rápida. En otras experiencias se obtuvo esta confirmación, puesto que ya a los pocos minutos después de haber alcanzado la temperatura de reacción elegida, se ha formado más de 30 % de alúmina soluble. Al mismo tiempo, la cantidad de álcali insolubilizado alcanza porcentajes muy considerables, lo que parece indicar la formación de la sal doble ya citada, entre el sodio y el silicato de aluminio.

Cátedra de Química Técnica.
Universidad de Santiago.

BIBLIOGRAFIA

(1) *J. D. Edwards, F. C. Frary y Z. Jeffries.*—Aluminium Industry. Vol. I New York, 1930.
(2) *V. Gerber.*—Z. Elektrochem, *23*, 193 (1919).
(3) *Sprechsaal.*—Archiv, n.° 9 (1912).
(4) Bull. Soc. Franc. Mineral. *X*, 631 (1935).
(5) Trans. Eng. Ceramic Soc., *10* (1911).
(6) Tonindustrieztz. 1911.
(7) D. R. P. (pat. alem.) 12.947.
(8) D. R. P. 182.442 (1902).
(9) Z. Elektrochem., *25*, 203 (1919).
(10) Z. physik. Chem., *11*, 514 (1924).
(11) Roy. Inst. Gt. Bri. Weekly Evening Meeting Nov. (1937).
(12) Helv. *15*, 980 (1932).
(13) Z. anorg. Chem., *182*, 328 (1929).
(14) Z. anorg. Chem., *98*, 304 (1916).
(15) Zement, *20*, 560 (1931).
(16) Helv. *22*, 1.048 (1939).
(17) Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng., *159*, 241, 1945.

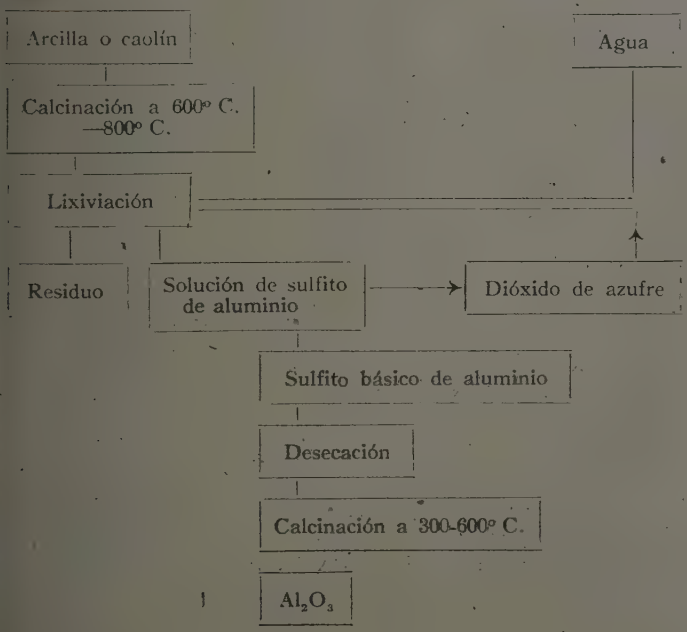
OBTENCION DE ALUMINA CON LA DE MATERIAS PRIMAS NA- NALES. DISGREGACION CON SOSA CAUSTICA DE UN CAOLIN. IV, *por* José Manuel Pertierra y Francisco Lanza.

SUMMARY

We essayed the disgregation of a sample of nearly pure kaolinite obtained ixiviation of a sample of kaoline, with caustic soda in an autoclave. The nence of the following factors was determined: temperature of disgrega- , time of reaction, concentration of the sodium hydroxide used and the minary thermal treatment of the kaolinite. The maximum quantity so- ized is 97,3 % of total alumina, and the product obtained, containing only es of silicon and iron can be employed as a raw material in the aluminum stry.

El presente trabajo contiene los resultados obtenidos en la dis- gación de un caolín purificado, con soluciones de sosa cáustica diferentes concentraciones, por variación sistemática de la tem- atura de reacción y la duración de las experiencias. Constituye ontinuación lógica de los ensayos, que venimos realizando desde ño 1941, acerca de la posible obtención de alúmina para la in- tria del aluminio, con las arcillas y caolines de Galicia.

La extracción de alúmina con las arcillas ha sido realizada ante los años de la pasada guerra en Alemania, siguiendo el odo propuesto por Th. Goldschmidt A. G. cuyo esquema es el iente:



Este proceso se aplicó industrialmente en dicho país por primera vez en 1938, para una producción de 8.000 toneladas Al_2O_3/año (1).

Las características de los diversos procesos al sulfito de alumi propuestos consisten en la obtención por lixiviación de los caoli o arcillas calcinados previamente, de una disolución de sulfito ác de aluminio, la precipitación de un sulfito básico y su descompo ción térmica en alúmina y anhídrido sulfuroso.

Los extremos esenciales cubiertos en las patentes de Go schmidt A. G. (2) son el descubrimiento de un sulfito monobási de aluminio Al_2O_3, $2\,SiO_2\,x\,H_2O$ como fase cristalina perfectam te definida, como han confirmado Huber (3), Rosenkrantz y Hu tig (4) y Bartz (5), y la reivindicación de una precipitación prác camente completa bajo ciertas condiciones, del sulfito monobási de aluminio, libre de silicio, desde una disolución rica en este m taloide, obtenida por lixiviación de la arcilla.

El principal punto crítico del proceso de extracción de alúmi de las arcillas, con ácido sulfuroso, es el escaso rendimiento ec nómico de dicha lixiviación a causa de dos factores independiente la pequeña velocidad de disolución de la alúmina por el ácido su furoso y el escaso límite de la concentración final de alúmina a canzado. Las desventajas resultantes son: necesidad de trat grandes volúmenes de soluciones, grandes tanques resistentes ácido y dificultad de sobrepasar del 80-90 % de alúmina extraí de un modo económico.

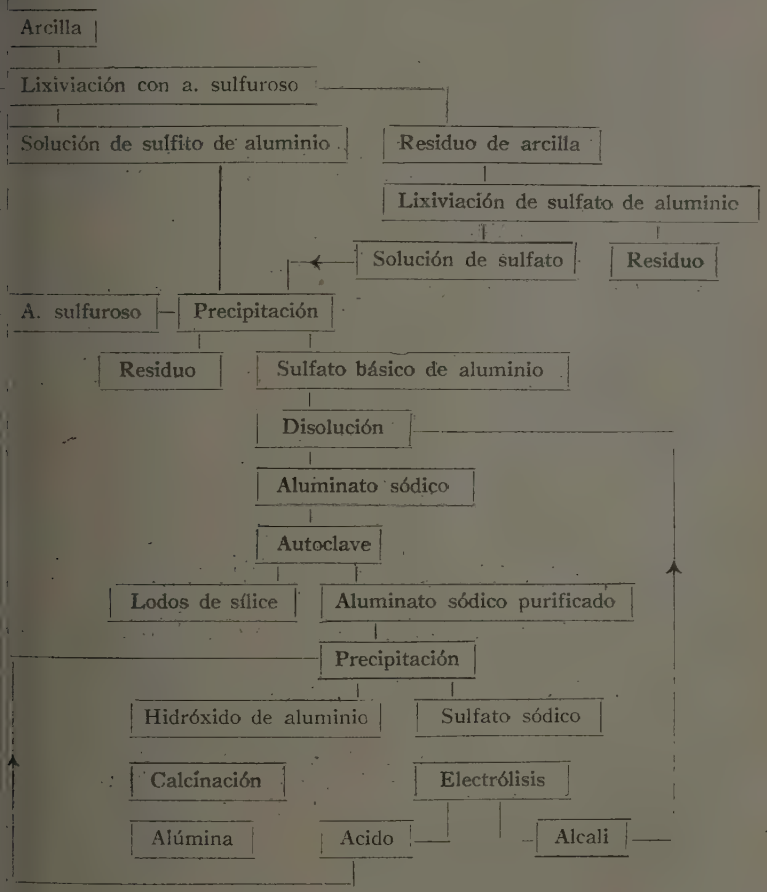
Otto Reddlich, de la Universidad de Washington, propuso, e el año 1946, una modificación al método del sulfito, basada en hecho de que la alúmina puede ser precipitada en forma de t sulfito básico, por expulsión de dióxido de azufre, desde una dis lución del sulfito de aluminio que contenga cierta cantidad de su fato de aluminio.

Pero la conversión de este producto intermedio exige la resol ción de diversos problemas. La simple calcinación del sulfato b sico parece, a primera vista, el mejor camino para convertirlo e alúmina y recuperar el dióxido de azufre. Sin embargo no es as por la necesidad de tener que recuperar el dióxido y el trióxi desde la mezcla desprendida.

El sulfato puede ser extraído desde el precipitado de sulfato b sico por lixiviación con una disolución de sosa cáustica. La neces dad de separar toda la sílice desde el sulfato básico de alumin

iga a seguir el único camino practicable: su disolución en un li, la purificación de su contenido en sílice y hierro, desde la ción de aluminato sódico así obtenida, y la precipitación de la mina pura, por los métodos usuales.

Los reactivos son recuperador por los procesos comunes electros, y de este modo el esquema propuesto por dicha Universil, para la extracción de la alúmina con las arcillas, es el si-ente:



Una mejora al proceso de extracción de alúmina.

Para simplificar el mencionado proceso americano y alemán y iendo en cuenta que la etapa más costosa es la de lixiviación

con ácido sulfuroso, que exige grandes y costosas instalaciones el tratamiento de enormes volúmenes de líquidos, hemos decidi efectuar la disgregación alcalina.

La introducción de sosa cáustica en una etapa intermedia, pa la disolución del sulfato básico de aluminio, permite considerar interés que representa en relación con aquel proceso el estudio la disgregación de la caolinita, que nosotros habíamos prepara por lixiviación de arcillas o caolines de Galicia, siguiendo la téc ca del proceso Bayer. O sea, en soluciones de sosa cáustica, a el vadas temperaturas, en un autoclave.

Parte experimental.

El autoclave utilizado fué construído con un tubo de caldera de vapor, rrado por un extremo y con un cierre de junta, con anillo de plomo, en el ot extremo. Esta junta se mantenía estanca a altas presiones de vapor, median una abrazadera, en la que va montado un tornillo, que mantiene el cierre.

En el proceso Bayer se utiliza sosa cáustica de 40° Be, a la temperatu de 180° C. y una presión de 8 a 12 atmósferas. La caolinita utilizada en est ensayos contiene 41,58 % de alúmina y 44,90 % de sílice.

Los primeros ensayos tuvieron por objetivo la determinación, con u solución de sosa cáustica de concentración similar a la utilizada en el proce Bayer, de la temperatura de tratamiento más adecuada para obtener el m ximo rendimiento en alúmina solubilizada. Los resultados de esta serie reúnen en la siguiente tabla:

Temp. °C.	Al_2O_3 % soluble
130	14,63
140	16,87
150	21,80
160	25,07
170	26,71
180	27,59
190	35,44
200	36,82

La duración del calentamiento a las temperaturas indicadas fué de tr horas en todos los ensayos. Los porcentajes de alúmina están referidos a l cantidad de caolinita utilizada y muestran que puede llegar a disolverse hast el 88 % del total de alúmina.

Elegida ya la temperatura de 200° C. como la más conveniente, fué real zada otra serie de ensayos, en los que se estudió la influencia de la duració

iempo de reacción entre la caolinita y una solución de sosa cáustica, al
%. de concentración. Los resultados, reunidos en la siguiente tabla:

Tiempo, horas	Al_2O_3 % soluble
1/2	35,49
1	36,02
2	36,80
3	36,82

dan que la solubilización de la alúmina es un proceso bastante rápido y
no significa ninguna ventaja considerable prolongar la acción del álcali
de una hora. Para otras series de experiencias fué, por tanto, elegida la
ación de una hora.

En otra serie de ensayos fué investigado el efecto de la concentración de
cáustica. La temperatura era de 200° C. y se mantuvo constante la rela-
entre las cantidades de caolinita y de disolución de sosa cáustica. Los
ientes resultados:

Conc. % de NaOH	Al_2O_3 % soluble
6	8,02
12	15,29
18	18,75
24	28,42
30	31,29
36	36,02

dan que cuanto más elevada sea la concentración, mejor es el rendimiento
alúmina solubilizada.

Para esta concentración de 36 %, un aumento de la temperatura del trata-
nto de la caolinita no tiene un efecto marcado en el rendimiento de alú-
a solubilizada, como señala la siguiente serie de experiencias:

Temp. °C.	Al_2O_3 % soluble
210	39,24
220	40,99
230	41,56

El tiempo de reacción era de una hora a las temperaturas señaladas.
as experiencias anteriores fueron realizadas antes de conocerse, mediante
s ensayos de disgregación de la caolinita con los carbonatos de sodio y de

calcio, el efecto tan notable alcanzado por el previo calentamiento de di mineral a temperaturas superiores a la de deshidratación (480° C.), a pa de la cual la molécula de caolinita se descompone formando metacaolinit más tarde la descomposición continua produciendo alúmina libre.

Comparando los resultados obtenidos en la disolución de la alúmina de la caolinita con una solución de sosa cáustica de 36 % de concentración y calentamiento durante una hora a la temperatura de 200° C., con los alca zados para el mismo mineral previamente sometido a un largo calentamie a 700-800° C., se deduce la ventaja de este tratamiento térmico. Los resul dos son :

	Al_2O_3 % soluble
Caolinita original	36,07
Caolinita calcinada	40,37

Se ha logrado así disolver 40,37 % de la alúmina de la caolinita que, re rido al contenido total de alúmina (41,58 %), significa la solubilización d 97,3 % de la misma.

A la luz de estos resultados creemos, por tanto, que el método propues en la Universidad de Wáshington, por Otto Reddlich y sus colaboradore puede ser simplificado, introduciendo la disgregación alcalina con sosa cáus ca para obtener una solución de aluminato sódico, que, una vez purificada el proceso de asilicación de la sílice y también del óxido de hierro, permi regenerar los reactivos y obtener una alúmina de buena calidad.

Universidad de Santiago. Cátedra de Química Técnica.

BIBLIOGRAFIA

(1) *R. J. Anderson.*—Mining Mag. *62,* 274 (1940).
(2) U. S. pat. 2267490 (1941); U. S. pat. 20006851 (1935); Brit. pat. 4097 (1934); U. S. pat. 2243060 (1941); Pat. alem. 696771 (1940).
(3) Helv., *18,* 858, 1.316 (1935).
(4) Z. anorg. Chem., *226,* 126 (1936).
(5) J. Amer. Chem. Soc., *62,* 2.240 (1940).

DETERMINACION DE LAS DIFERENTES FRACCIONES PROTEINICAS DE LA LECHE, *por* SARA BORRELL.

SUMMARY

Details are given of a semi-micro Kjeldahl method for the determination the total, casein, albumin, globulin, proteose-peptone and non-protein nigen in skim milk powder.

We try to follow the changes in the protein fraccion during the storage of ied skim milk. The results of our esperiments show that the casein decreases gressively meanwhile the nitrogen of the proteose-peptone and the protein rogen increase.

El fin de este trabajo era seguir la posible destrucción o transmación de las distintas fracciones proteínicas de la leche en pol- descremada durante su conservación.

Para realizarlo disponíamos de los mismos lotes de muestras e para el trabajo que realizamos sobre la lactosa de la leche en ivo (1).

Nuestro tiempo era limitado y por ello escogimos para el preente estudio solamente el lote de muestras de las siguientes caracísticas:

Humedad=7,2 %. Envasadas en atmósfera de aire o de nitróeno. Conservadas a 28,5° C. Período máximo que duró esta conrvación: 336 días.

Para llevarlo a cabo se ha seguido esencialmente el método desito por Rowland (2) que se detalla a continuación y en el que se troducen algunas modificaciones para aplicarlo a la leche en pol. La valoración del microkjeldahl se hace recogiendo el amoníaco bre el ácido bórico.

* * *

En Gran Bretaña, la fabricación de la leche en polvo se hace si exclusivamente por el método *Spray process* (desecación meante aire caliente) o por el *Roller process* (desecación mediante lindros metálicos giratorios calentados a elevadas temperaturas). o vamos a discutir, ni siquiera señalar, las ventajas de un méto- sobre otro, pero sí vamos a repasar algunos de los fenómenos e durante la conservación de la leche en polvo se producen, haya do obtenida por uno u otro procedimientos.

En general, la conservación de la leche en polvo «completa» a

la temperatura ambiente y en atmósfera de aire es de tres a sie meses si fué obtenida por el *Spray process* y de seis a doce mes si lo fué por el *Roller process*.

Consecuencia inmediata a esta observación es estudiar la co servación de la leche en polvo en atmósferas de nitrógeno y d anhídrido carbónico (3).

El contenido de humedad de la leche influye sobre la estabili dad de la fracción grasa o proteína.

Si el tanto por ciento de humedad es pequeño, el sabor a seb que se produce por la acción del tiempo es debido a la oxidació de la grasa, pero la leche conserva su color normal y su «solubili dad». Cuando el contenido de humedad es elevado, sobre todo s la leche se conserva a elevada temperatura, la alteración se produc en la fracción proteínica, originándose un sabor a rancio y un as pecto glutinoso. La leche se va haciendo insoluble y va aparecien do un color a caramelo más o menos intenso (¿debido a la unió aminoácido-azúcar?).

Cuando el tanto por ciento de humedad es de 2,5, la oxidación puede prevenirse en gran parte envasando en atmósfera exenta de aire o por un sobrecalentamiento de la leche antes de someterla a la desecación (4).

Naturalmente, se ensaya el empleo de antioxidantes. La hidro quinona va bien para prevenir la aparición de un sabor a sebo, que se produce durante la conservación, si la leche en polvo es com pleta, es decir, posee toda su grasa. Sin embargo, esta substancia es en cierto modo tóxica a la concentración que es necesario usar y además le comunica un ligero sabor metálico.

El empleo de harina de avena lleva unido, a las concentracio nes que es necesario emplear, que se refleja su sabor en la leche.

Se recomienda la adición de ácido ascórbico y glucoascórbi co (5) y también la resina de guayaco (6), pero la leche adquiere con este último un sabor extraño.

Findlay, Smith y Lea (7) concluyen que los antioxidantes más eficaces son el ácido ascórbico y el galato de etilo.

En la leche en polvo descremada tampoco está resuelto el pro blema de su conservación.

Henry y Kon (8) estudian el valor biológico de las proteínas de la leche en polvo descremada y observan que en muestras con ele vado contenido de humedad y conservadas a 37° se produce un marcado descenso de sus propiedades nutritivas. En un principio

creyó que era debido a fenómenos de oxidación en los que la
tina jugaba un papel importante y así, mientras un suplemento
l este aminoácido aumentaba el valor biológico de las proteínas
: la leche en polvo «fresca» de un 90,4 a un 95,2, no se producía
mismo efecto cuando se daba como suplemento a la leche en
lvo «deteriorada» en el que el cambio que se producía era de
,6 a 77,9, es decir, prácticamente nulo.

Posteriormente, experimentos con ratas confirman (9) plena-
nte los datos obtenidos por el análisis químico, según los cuales
produce una destrucción del aminoácido lisina.

Dando a las ratas un suplemento de lisina sobre la ración de la
he en polvo «deteriorada», es decir, conservada por un período
tiempo más o menos largo, el valor biológico de sus proteínas
eda casi totalmente restablecido frente al control de la leche en
olvo «fresca». Parece, pues, que la lisina es el más importante,
ro posiblemente no el único aminoácido que origina esta deficien-
del valor nutritivo de las proteínas de la leche en polvo conser-
da. Destrucción semejante de sus proteínas ha sido observada
en el trigo, harina de trigo (10), soja (11), maíz (12) y clara de
evo (13). La destrucción de la lisina por el calor ha sido estudia-
también en la leche (14), caseína (15) y avena (16).

Evidentemente, las proteínas de la leche son muy ricas en lisina
posiblemente el valor biológico de ellas no baja hasta que una
evada porción de este aminoácido ha desaparecido. Es posible
ue este hecho sea debido a la reacción que se produce entre el
rupo amino de los aminoácidos y los azúcares reductores (17) (fun-
mentalmente aldosas) y concretamente en este caso entre la lisina
la lactosa. En las primeras fases de la reacción aminoácido-azúcar,
ando ni las proteínas ni el azúcar han llegado a sufrir cambios
cundarios, puede ser que la unión entre el grupo amínico de la
sina y la lactosa sea destruído por los enzimas digestivos con la
generación y utilización subsiguiente de casi toda la lisina. Al
vanzar el proceso durante la conservación de la leche en polvo se
roducen cambios secundarios en las proteínas y en el azúcar, no
udiendo ya el enzima actuar sobre la unión aminoácido-azúcar.

Parece que el complejo aminoácido-azúcar es el principio de su
rmación soluble y carece de color, pero se hace coloreado e inso-
ble como resultado de las reacciones secundarias durante la con-
rvación de la leche en polvo, fenómeno al parecer semejante al
ue contribuye a dar color y sabor a muchos alimentos elaborados,

como lo son el café tostado, la malta tostada, etc., e incluso se cr
que interviene en el sabor y coloración de la cerveza.

DISCUSION DEL METODO ANALITICO

Precipitación de la caseína.—En la parte soluble de las prote
nas de la leche además de la albúmina y globulina existen proteosa
y peptonas (18).

La caseína forma más del 80 % de las proteínas totales de l
leche y la globulina solamente un 3-4 %, lo que lleva unido un
gran dificultad en su determinación.

La caseína es una proteína típicamente insoluble, siendo s
punto isoeléctrico a pH 4,6.

Por el método de Moir (19) se obtienen cifras de caseína d
1-2 %, mayores que por el método que utilizan en la A.O.A.C. en
que la precipitación se hace un pH bastante más bajo que el punt
isoeléctrico.

En este método, la adición de un exceso de ácido puede dar lu
gar a la formación de algo de acetato de caseína que no es proba
ble pueda recuperarse por la subsiguiente adición de acetato sódico.

Rowland (20) estudia detalladamente la proporción de ácido acé
tico y acetato sódico que debe emplearse y hace la determinación
del nitrógeno no en el precipitado, sino en el líquido que filtra,
con lo que se evita una pérdida considerable de tiempo no sólo a
no tener que lavar el precipitado de caseína sino en la digestión
del Kjeldahl y sobre todo se logra una mayor exactitud, obteniéndose unos duplicados concordantes. Además, en el lavado del pre
cipitado se corre el riesgo de transformar y solubilizar una peque
ña fracción de caseína. La digestión del líquido filtrado, libre d
caseína, grasa y papel de filtro es, como ya se ha dicho, much
más rápida.

Este método lleva unidos rapidez, exactitud y facilidad, tre
cosas esenciales para el analista, y así se cumple la idea de Elsdo
(21) que, al comentar el método de Moir, dice: «Es necesidad ur
gente la adopción de un método standard para determinar la casei
na; el método deberá ser rápido y exacto; todo procedimiento en
que haya que lavar el precipitado de caseína es pesado y sujeto a
error.»

Precipitación de las proteínas totales.—Alrededor del 5 % de
nitrógeno total de la leche normal de vacas está bajo forma de urea

atina, creatinina, ácido úrico, amoníaco y aminoácidos. Al refe-nos a él, le llamamos nitrógeno no proteínico para distinguirle nitrógeno existente bajo la forma de caseína, lactoalbúmina, toglobulina y proteínas de naturaleza de proteosas y peptonas.

La sangre de la vaca posee un conjunto semejante de substan-s nitrogenadas, y como consecuencia será de gran importancia determinación para colaborar en el diagnóstico de una secreción tea deficiente donde el foco puede ser de origen bacteriano (mas-s, tuberculosis, etc.), fin del período de lactación o leche de bajo ntenido de sólidos totales no grasos (22).

Se han empleado muchos reactivos para la separación de las oteínas de la leche, ácido tánico, ácido wolfrámico, ácido fosfo-olfrámico, acetato de uranilo y ácido tricloroacético (23) (24) (25).

Con excepción del ácido tricloroacético, los otros reactivos pre-pitan alguna fracción del nitrógeno no proteínico (el fosfowolfrá-co precipita aminoácidos), obteniéndose cifras bajas para éste altas para aquél.

El ácido tricloroacético reúne algunas condiciones como la de ilizarse en solución acuosa, dar precipitados fibrosos que filtra pidamente, no precipitar aminoácidos y en solución suficiente-ente concentrada precipitar proteínas secundarias y no interferir la digestión del filtrado libre de proteínas al que acompañará, njunto de propiedades que lo colocan a la cabeza de los reactivos e con más frecuencia son utilizados para la precipitación de pro-ínas.

Moir (26) hace la precipitación en caliente y con una concentra-ón final de ácido tricloroacético del 4 % y determina el nitrógeno n el precipitado que recoge.

Sanders (27) usa solución más concentrada (8 %), no calienta, el nitrógeno lo determina en el líquido filtrado libre de proteínas. ste método es más fácil, rápido y exacto, determinándose el nitró-eno no proteínico por diferencia. Además no habrá que tener en enta la presencia de grasa.

Rowland estudia el método de Sanders y Moir. Ve que ambos ilizan soluciones poco concentradas; además, al calentar (Moir) 70° produce una parcial hidrólisis de las proteínas.

Hiller y Van Slyke estudian la precipitación llegando a una con-ntración de un 10 %, pero Rowland recomienda el empleo de cido en concentración tal que al final quede en una dilución del 2 % al ser agregado a la leche.

Precipitación de la globulina.—Era necesario mejorar el méto de Moir. Al usar fenolftaleína en la neutralización se opera en u pH 8,5 en el cual parte de la albúmina puede precipitar con la gl bulina. Encontrándose la globulina en cantidades muy pequeñas determinándose por diferencia entre dos cifras relativamente alta no podrá lograrse demasiada exactitud.

Rowland utiliza como indicador el púrpura de bromo-cres (pH 6,8-7,2) para la neutralización (que comprueba electrométric mente) y efectúa la precipitación de la globulina en el líquido pr vado de caseína siguiendo el método que se detalla y operando un pH en el que no precipita la albúmina con el sulfato magnésic

Precipitación de albúmina, proteosas y peptonas.—Aparte de l globulina, las proteínas solubles de la leche se habían considerad exclusivamente como albúmina, pero (28) se ha demostrado la pr sencia de proteosas y peptonas.

Pedersen (29) estudia el suero de la leche y con la ultracentri fuga determina la presencia de tres proteínas indiferentes en la qu incluye una de peso molecular relativamente bajo.

Calentando la leche a 95° durante 10-20 minutos se desnatura liza la globulina y la albúmina que ya pueden ser precipitadas con juntamente con la caseína a un pH 4,7, quedando en la solució solamente las proteosas y peptonas que a su vez podrán ser preci pitadas con ácido tricloroacético a una concentración final del 8 %

METODO ANALITICO

Diez gramos de leche en polvo problema se ponen en un erlen meyer de unos 250 c. c., se agregan 90 c. c. de agua destilada a 2 y se agita fuertemente durante un minuto. Si se forma mucha es puma se agrega una gota de alcohol octílico para así destruirla.

Se vierte todo el contenido del matraz en un tubo de centrífug de tamaño apropiado y se centrifuga durante 20 minutos a 2.80 revoluciones por minuto. Con el líquido que sobrenada se hacen la siguientes determinaciones:

I

NITROGENO TOTAL

Se pesa un matraz aforado de 100 c.c., se pone en él 5 c.c. de solución de leche en polvo» y nuevamente se pesa. Se completa 00 c.c. con agua destilada a 20°.

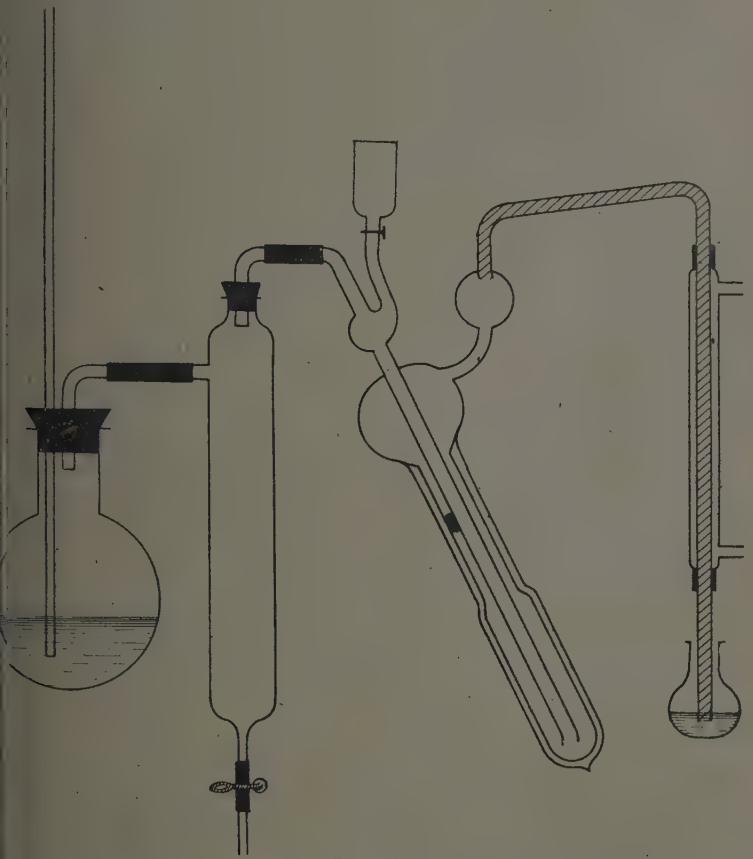


Figura 1

Digestión.—En un matraz de Kjeldahl de unos 30 c c. verter .c. de la dilución de leche en polvo preparada anteriormente. regar 2 c.c. de sulfúrico conc. y como catalizador selenio en

polvo y una mezcla de sulfato de cobre y sulfato potásico (10:100). Poner un par de bolitas de vidrio y hervir hasta que toda el agua haya sido eliminada, es decir, hasta que comiencen a desprenderse vapores de sulfúrico. A partir de este momento se prolongará la calefacción durante 10 minutos más.

Dejar enfriar, lavar las paredes del Kjeldahl con unos 2 c.c. de agua destilada y calentar nuevamente durante unos minutos. Dejar enfriar, lavar otra vez las paredes del matraz con un poco de agua y hacer la

Destilación.—Destilar en corriente de vapor de agua.

La destilación se efectúa en el aparato representado en la figura 1 y adicionando 16 c.c. de sosa al 30 %.

El amoníaco que destila se recoge en un matracito de unos 100 c.c. de capacidad en el que previamente se ha puesto unos 5 c.c. de la solución de ácido bórico.

Cuando la solución de ácido bórico cambia a verde se prolonga la destilación durante tres minutos y luego un minuto más, habiendo bajado el matracito un poco para que las porciones de agua que destila durante este tiempo laven el tubo (de plata) del refrigerante.

A continuación se hace la

Valoración: con solución N/100 de ácido clorhídrico. El color vira de verde a rosado.

II

NITROGENO NO CASEINICO

En un matraz aforado de 100 c.c., previamente pesado, se ponen 10 c.c. de la «solución de leche en polvo» y se pesa nuevamente.

Agregar 70 c.c. de agua destilada a 40° y 1 c.c. de la solución de ácido acético. Mezclar bien y pasados diez minutos agregar 1 c.c. de la solución de acetato sódico. Mezclar nuevamente, dejar enfriar a la temperatura ambiente y luego completar a 100 c.c. con agua destilada.

Dejar reposar hasta que se deposite el precipitado de caseína. Filtrar por un filtro de pliegues y con 5 c.c. del filtrado hacer un Kjeldahl como en I.

III

NITROGENO NO PROTEINICO

Pesar un matraz aforado de 50 c.c. y verter en él 20 c.c. de «solución de leche en polvo» y pesar de nuevo.

Completar a los 50 c.c. con la solución de ácido tricloroacético mezclando suavemente al mismo tiempo.

Cuando el precipitado se ha despositado y el líquido que sobrenada es perfectamente transparente, filtrar.

Con 5 c.c. del líquido filtrado hacer un Kjeldahl como en I.

IV

NITROGENO DE PROTEOSAS-PEPTONAS MAS NITROGENO NO PROTEINICO

Poner 10 c.c. de la «solución de leche» en un matraz de 100 c.c. previamente pesado y pesar nuevamente.

Calentar en baño de agua a 95° durante quince minutos. Así se desnaturaliza la albúmina y la globulina.

Repetir todo lo que se hizo en II. De esta manera se precipita la caseína, albúmina y globulina y en el líquido que filtra pasará las proteosas y peptosas y la fracción de nitrógeno no proteínico.

Con 10 c.c. del filtrado hacer un Kjeldahl como en I.

V

NITROGENO GLOBULINICO

En un vasito de precipitados de unos 50 c.c. se ponen 20 c.c. del líquido filtrado procedente de II, es decir, libre de caseína, y unas gotas de púrpura de bromocresol. Ajustar a pH 6,8-7,2 con sosa N/10. En leche normal fresca suele necesitarse 2,0-2,5 c.c.

Agregar sulfato magnésico cristalizado y finamente pulverizado en la proporción de 9 gr. por cada 10 c.c. de líquido y agitar con una varilla hasta que la solución se haya saturado en frío. Calentar de 25 a 30° hasta tener la seguridad de que no se disuelve más sal.

Dejar en reposo durante la noche, filtrar sobre un papel de f tro de 5 cm. de diámetro con pliegues pequeños para favorecer filtración que es muy lenta.

Lavar el precipitado con solución saturada de sulfato magn sico tres o cuatro veces.

Pasar el precipitado con el filtro a un matraz de Kjeldahl unos 200 c.c. y hacer un semimicro Kjeldhal.

Digestión.—Con 5 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y c iguales catalizadores que en la microdeterminación.

Cuando el líquido queda transparente, prolongar la calefacció quince minutos más. Dejar enfriar, agregar unos centímetros d agua destilada lavando las paredes del matraz y calentar nuev mente durante unos minutos para eliminar este agua. Una vez frí diluir con 30 c.c. de agua destilada y después de frío destilar c corriente de vapor de agua agregando 25 c.c. de sosa al 30 % siguiendo las mismas normas que en I.

CALCULOS

Por las cifras de nitrógeno obtenidas en cada una de las de terminaciones descritas se deduce el nitrógeno correspondiente las diferentes fracciones proteínicas:

I = Nitrógeno total.
II = » no caseínico (albúmina, globulina, proteosas peptonas y nitrógeno no proteínico).
III = » no proteínico.
IV = » proteosas-peptonas, mas no proteínico.
V = » globulínico.

De donde puede decirse que

N caseínico = I − II
N albúmina = I − (IV − V)
N globulina = V
N proteosas-peptonas = IV − III
N no proteínico = III

REACTIVOS

Para la precipitación de las fracciones proteínicas:
do acético al 10 %.
tato sódico en solución N/ (la adición de unas gotas de cloroformo evitará la formación de mohos).
do tricloroacético al 20 %.
ifato magnésico (crist) en polvo muy fino.
ifato magnésico en solución saturada.
rpura de brobocresol al 0,1 % en alcohol de 95 %.
Para la digestión, destilación y valoración del Kjeldhal:
.do sulfúrico concentrado y puro.
enio.
a mezcla de sulfato de cobre y sulfato potásico (1 : 1).
ución de sosa al 30 % a la que se agrega tiosulfato sódico en la proporción de 1,25 gr. por cada 5 gr. de sosa.
ido bórico al 2 % al que se agrega el indicador en la proporción de 15 c. c. por cada 100 c. c. de ácido.
licador formado por cinco partes de bromocresol y una de rojo de metilo.

TABLA I

to por ciento de nitrógeno soluble existente en el líquido decantado después de centrifugar durante veinte minutos

Muestras envasadas en atmósfera de nitrógeno:	«fresca»	87 días	175 días	261 días	336 días
otal...	0,4851	0,4460	0,2856	0,1297	0,1140
aseínico..	0,3968	0,3411	0,1781	0,0312	0,0244
de albúmina. ... ... } más de globulina. ... ... }	0,0273	0,0127	0,0098	0,0054	0,0029
de proteosas-peptonas..	0,0315	0,0619	0,0659	0,0617	0,0550
no proteínico	0,0295	0,0313	0,0318	0,0314	0,0317

Muestras envasadas en atmósferas de aire:

	«fresca»	87 días	175 días	261 días	336 día
N total...	0,4851	0,3938	0,1852	0,1450	0,130
N caseínico..	0,2968	0,2868	0,0749	0,0413	0,034
N de albúmina. ... ... más N de globulina.	0,0273	0,0120	0,0087	0,0067	0,003
N de proteosas-peptonas..	0,0315	0,0628	0,0703	0,0668	0,061
N no proteínico	0,0295	0,0332	0,0313	0,0312	0,031

Envasadas en nitrógeno:

	«fresca»	87 días	175 días	261 días	336 días
N de albúmina.	0,0058	(—0,0108)	(—0,0118)	(—0,0111)	(—0,015
N de globulina.	0,0215	0,235	0,0216	0,0165	0,0187

Envasada en atmósfera de aire:

	«fresca»	87 días	175 días	261 días	336 días
N de albúmina.	0,0058	(—0,0109)	(—0,0194)	(—0,0201)	(—0,017
N de globulina.	0,0215	0,0229	0,0281	0,0268	0,021

TABLA II

Tanto por ciento de nitrógeno de las distintas fracciones proteínicas, calculado en función del nitrógeno total (soluble) de cada muestra

Envasadas en atmósfera de nitrógeno:

	«fresca»	87 días	175 días	261 días	336 días
N total...	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
N caseínico..	81,8	76,5	62,4	24,1	21,4
N de albúmina. ... ... más N de globulina.	5,7	2,9	4,7	4,1	2,5
N de proteosas-peptonas..	6,5	13,9	23,1	47,6	48,3
N no proteínico	6,1	7,0	11,1	24,2	27,8

Envasadas en atmósfera de aire:

	«fresca»	87 días	175 días	261 días	336 días
total...	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
caseínico..	81,8	72,8	40,4	28,5	27,2
de albúmina. ... ... más de globulina.	5,7	3,0	4,7	4,6	2,9
de proteosas-peptonas..	6,5	16,0	38,0	46,1	46,7
no proteínico	6,1	8,2	16,9	21,5	23,9

TABLA III

Envasadas en atmósfera de nitrógeno:

	«fresca»	87 días	175 días	261 días	336 días
total...	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
de albúmina.	1,3	(—2,4)	(—4,1)	(—8,6)	(—13,9)
de globulina.	4,4	5,3	8,8	12,7	16,4

Envasadas en atmósfera de aire:

	«fresca»	87 días	175 días	261 días	336 días
total...	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
de albúmina.	1,3	(—2,8)	(—10,5)	(—13,9)	(—13,2)
de globulina.	4,4	5,8	15,2	18,5	16,1

CONCLUSIONES

A pesar de no ser muchas las muestras analizadas podemos formular las siguientes conclusiones que se desprenden de los análisis efectuados y que nos orientarán sobre la destrucción de las fracciones proteínicas de la leche en polvo.

Se produce una disminución del nitrógeno total.

La cifra de caseína baja durante la conservación, así como la fracción albúmina más globulina.

Por el contrario el nitrógeno de las proteosas y peptonas sube considerablemente, así como el nitrógeno no proteínico.

Estudiando separadamente la tabla III y partiendo de la ba de que las cifras negativas han de considerarse como números irr cionales, debidos al método analítico indirecto que para calcul la lactoalbúmina se ha seguido y que al parecer no es aplicab para la leche en polvo, si bien parecen indicar la cifra de globulir aumenta durante la conservación, mientras que la de albúmir baja. Es decir, esta serie de cifras negativas nos ponen de relie que algo se produce durante la elaboración y posteriormente d rante la conservación de la leche en polvo que no permite determ nar las fracciones albúmina y globulina separadamente siguiend el mismo procedimiento que para la leche cruda.

Fenómeno semejante se produce cuando la leche cruda se ca lienta por algún tiempo y posteriormente se quiere determinar e ella la albúmina y la globulina separadamente. Esta alteración transformación ¿se debe solamente a la acción de la temperatura al tiempo o a ambas acciones unidas? Es trabajo que nos propo nemos estudiar.

BIBLIOGRAFIA

S. Borrell.—Anl. R. Soc. Esp. Fís. Quí., 44 (B), 1, 1948.
S. J. Rowland.—J. Dairy Res., 9, 142, 1938.
Lea, Moran, Smith.—J. Dairy Res., 13, 2, 162, 1943.
Findlay, Higgenbotton, Smith, Lea.—J. Dairy Fes., 14, 3, 378, 1946.
Gray, Stone, Fodd Industr.—11, 626 U. S. Pat., 2, 159, 986, 1939.
Hollender, Tracy.—J. Dairy Sci., 25, 249, 1942.
Findlay, Smiht, Lea.—J. Dairy Res., 14, 1-2, 165, 1945.
Henry, Kon.—Biochem. J., 39, 26, 1945.
Henry, Kon.—Biochem. J., 14, 403, 1946.
Jones, Gersdorff.—Cereal Chem., 18, 417, 1941.
Mitchel.—Indust. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 696, 1944.
Jones, Divine, Gerdorff.—Ceral Chem., 19, 819, 1942.
Kline, Iowa.—St. Coel. S. Sci., 20, 22, 1945.
Hodson, Krueger.—Arch. Biochem., 10, 55, 1946.
Greaves, Morgan, Loveen.—J. Nutrit., 16, 115, 1938.
Stewart, Carrol.—109 th. Meet Amer. Chem. Soc. 2A., 1946.
S. Borrell.—Anal. Soc. Esp. Fís. Quí., 44 (B), 1, 1948.
S. J. Rowland.—J. Dairy Res., 8, 1, 6. 1938.
Moir.—Analist, 56, 1, 147, 1931.
Rowland.—9, 1, 30, 1938.
Elsdon.—Allen's Commercial Organic Analisis, 9, 52, 1932.
Davies.—J. Dairy Res., 4, 142, 1932.
Muncheberg.—Milchw. Forsch., 15, 80, 1933.
Goetzl, Kieferle.—Milchw. Forsch., 11, 62, 1930.
Sanders.—J. Ass. Off. Agri. Chem. Wash., 16, 1933.
Moir.—The Analist, 56, 228, 1931.
Sanders.—J. Ass. Off. Agric. Chem. Wash.
Pedersen.—Biochem. J., 30, 948, 1936.

DATOS DE SOLUBILIDAD EN EL SISTEMA: ACIDO OLEICO-ACEITE DE OLIVA-SULFURO DE CARBONO-METANOL, *por* JUAN M. MARTÍNEZ MORENO *y* STA. MARÍA ALICIA CRESPÍ GONZÁLEZ.

SUMMARY

The cuaternary system: Oleic acid-olive oil-carbon bisulphide-methanol was died at 25° C. A regular tetrahedron was taken as a basis for its represen- on. The ternary system oleic acid-olive oil-methanol was described in a vious work. The systems: oleic acid-carbon bisulphide-methanol and oli- oil-carbon bisulphide-metranol are now studiel at 25° C. Correlations such the Bachman's law permitting to obtain every distribution data in these stems are provided.

The isothermal saturation surface of the cuaternary sistem was described means of three cuaternary isotherms determined in planes inside the tetra- dron. The cuaternary tie lines are proved to be contained in the planes de- mined by the ternary tie lines of the system olive oil-carbon bisuphide-me- nol and the vertex of the oleic acid. For these planes the name «distribu- n plane» is proposed. The importance of these «distribution planes» in che- cal engineering calculations for mixed solvent extraction is enphasized.

It is established as a conclusion the possibility of desacidifiyng the solvent racted olive oil by directly treating with methanol the solution of acid in S_2C obtained in the extraction plant.

En trabajos anteriores (1) y (2) nos hemos venido ocupando de os fundamentos físico-químicos de un posible método industrial ara la desacidificación del aceite de oliva basado en la extracción de íquidos con líquidos. Los alcoholes inferiores, y singularmente el etanol, mostraron ser disolventes apropiados para este objeto con ventaja sobre otros compuestos estudiados hasta la fecha (3). Igual- ente, se analizó el efecto de la adición de un cuarto componente -agua—miscible con el disolvente principal, hallándose los diagra- as de solubilidad correspondientes al alcohol etílico de 96° y al 82°.

Hemos juzgado interesante analizar el efecto de introducción de n cuarto componente que, al contrario de lo que sucede con el gua, sea totalmente miscible con el aceite y sólo parcialmente mis- ble con el alcohol. Entre los líquidos posibles, hemos elegido el lfuro de carbono, que además de presentar las propidades ante- ores (totalmente miscible con el aceite y el ácido oleico, parcial- ente miscible con metanol) es el disolvente utilizado en mayor cala en nuestro país para la extracción del aceite de orujo. Con o dejamos sentada la base experimental indispensable para estu-

diar la posible desacidificación del aceite de orujo de oliva tratan directamente con metanol la disolución de aceite ácido en sulfuro carbono que sale de los extractores.

Los datos de solublidad que presentamos a continuación perm ten caracterizar completamente el sistema cuaternario: ácido oleic aceite de oliva-sulfuro de carbono-metanol. Datos análogos para sistema: cloroformo-ácido acético-acetona-agua fueron dados a c nocer por Brancker, Hunter y Nash (4), los cuales han estudiad también el sistema formado por un aceite lubricante (considerad como mezcla de dos componente puros) con ácido acétido y clor formo (5) y deducido un método para el cálculo de la extracción b sado en los diagramas cuaternarios (6). En ambos sistemas sólo d de los cuatro componentes son parcialmente inmiscibles entre sí, que hace sumamente sencillas las relaciones de solubilidad encon tradas. Recientemente, Fritzche y Stockton (7) han presentado un colección de datos para el sistema cuaternario: isobutanol-tetracl roetano-acetona-agua, análogo al que ahora estudiamos por tene dos pares de componentes inmiscibles, si bien dichos autores se ocu pan solamente de la superficie de saturación y no dan a conocer da tos de reparto.

Hemos comenzado nuestro estudio por el de los sistemas terna rios: «ácido oleico-sulfuro de carbono-metanol» y «aceite neutro d oliva-sulfuro de carbono-metanol», ambos a 25° C. El primero d estos sistemas fué estudiado también a 0° C. para observar el efect de la temperatura.

Los diagramas ternarios correspondientes a estos sistemas, jun tos con el previamente determinado (1) para el sistema «ácido oleico aceite de oliva-metanol», constituyen tres de las caras del tetraedr regular que puede tomarse como base para representar en el espacio a presión y temperatura constantes, el sistema cuaternario estudia do (ver fig. 1). La cuarta cara, es decir, el sistema aceite de oliva ácido oleico-sulfuro de carbono, no requiere determinación experi mental por ser miscibles en todas proporciones sus componentes a la temperatura considerada. La forma de la superficie de separació entre las zonas de una y dos fases en el interior del tetraedro se halla determinando las isotermas de saturación en planos que pasan po el vértice superior y por las rectas de reparto de la base (plano OAB y OA'B' de la fig. 1). También fué determinada la isoterma en el plano OPH (fig. 5), casi normal a los anteriores.

Los datos de reparto cuaternario se hallaron preparando mez

de los cuatro componentes correspondientes a puntos de la zona los fases situados en los mismos planos en que se estudiaron las ermas cuartenarias y analizando las fases separadas. Los proble- planteados en el análisis de estas fases y de las ternarias y la na en que fueron resueltos son tratados en la parte experimental.

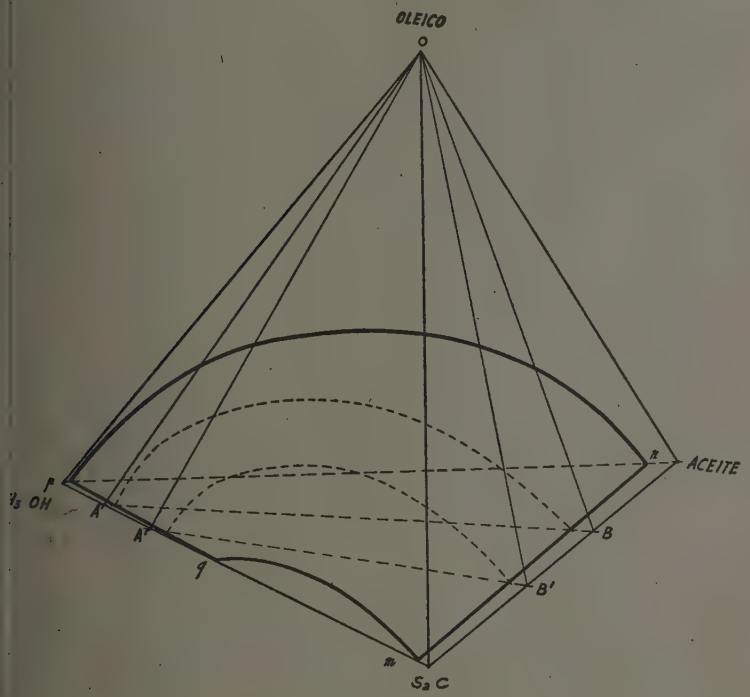


Figura 1

Finalmente, se hallaron algunas correlaciones entre los datos ex- imentales que permiten interpolar y extrapolar con seguridad en sistemas ternarios y simplifican la interpretación de los procesos que intervienen las mezclas cuaternarias, facilitando grandemen- os estudios posteriores que se basan en este sistema.

PARTE EXPERIMENTAL

Productos.—El metanol y el sulfuro de carbono fueron rectificados, compro- lose la densidad y punto de ebullición de las fracciones empleadas. El ácido co, valorado por acidimetría, dió una riqueza de 97,9 % de este compuesto.

Se utilizó un aceite de oliva de las siguientes características: densidad $\frac{20}{4°}$ = 0,911; índice de acidez = 5,5; índice de saponificación = 189,4; índice yodo = 77,5.

A partir de este producto se preparó el aceite neutro por el método de Farmacopea Francesa, que se mostró como más favorable entre los ensayad El aceite inicial fué tratado en caliente con disolución acuosa saturada de c bonato potásico y dejado reposar, separando luego por decantación los jabon

Determinación de las isotermas de saturación.—Se siguió análogo proce miento al descrito en nuestra comunicación anteriormente citada (1), a la q remitimos al lector para una discusión más completa de estos métodos.

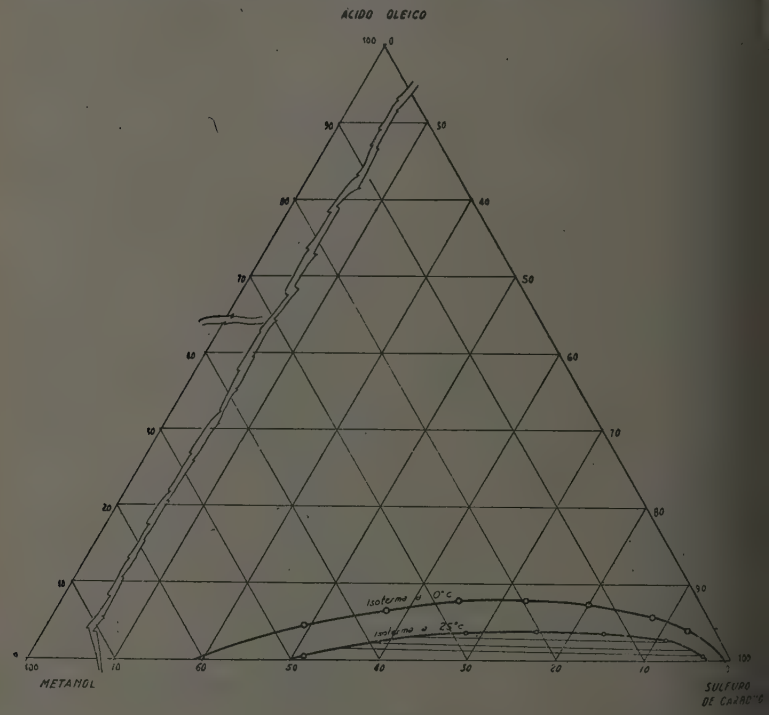


Figura 2

En una serie de tubos provistos de tapón y colocados en un termostato introdujeron mezclas en proporciones variables de dos de los componen (unos 10 c. c. en total) y se fué agregando el tercer componente desde u bureta hasta conseguir el paso de dos fases a una fase o viceversa. Los líquid fueron medidos en volumen y reducida la composición a peso, empleando co densidad para hacer el cálculo la que se obtuvo pesando un cierto número centímetros cúbicos de líquido, medidos con la misma bureta. De esta for

limina el error posible en las graduaciones de la bureta utilizada. La temtura fué medida con un termómetro comprobado previamente con otro rrastado.

En cada isoterma se hicieron previamente determinaciones de tanteo y se ó de forma que la línea de desplazamiento de la composición global en el fuese, en cada punto, normal o casi normal a la curva. El detalle de la cha seguida en cada caso se da a continuación.

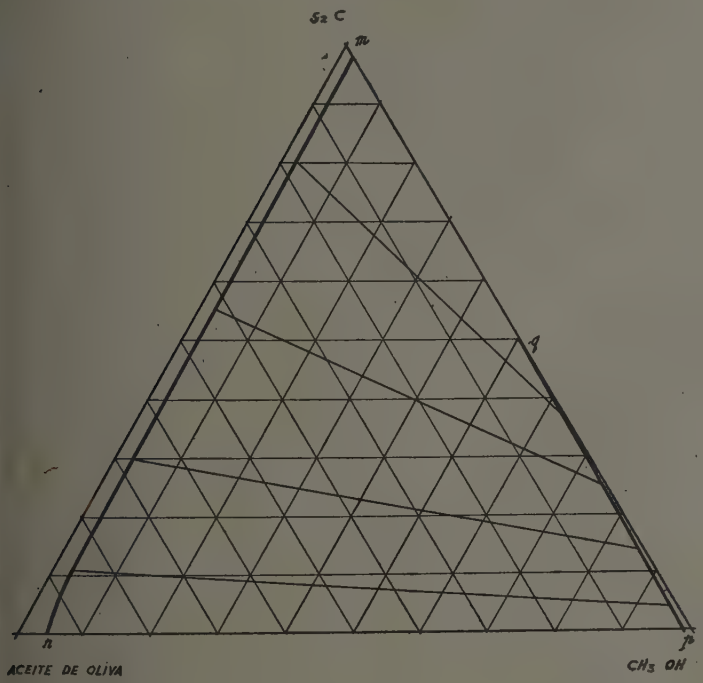


Figura 3

SISTEMA DE ÁCIDO OLEICO-SULFURO DE CARBONO-METANOL.—Se partió de mezs de sulfuro de carbono y metanol, escindidas en dos fases, y se fué agrendo ácido oleico hasta obtener una sola fase. La adición de este último comnente, una vez conocido por las determinaciones previas el volumen aproxido necesario, se hizo rápidamente para evitar en lo posible las pérdidas de C por evaporación.

SISTEMA ACEITE DE OLIVA-SULFURO DE CARBONO-METANOL.—Para el trozo *pq* la isoterma (ver fig. 3) se prepararon mezclas de sulfuro de carbono y meol en la zona de solubilidad de ambos líquidos y se fué agregando aceite sta obtener la turbidez debida a las dos fases. Se operó con mayores volú-

menes de líquido que en las anteriores, dada la escasa proporción de ac
con que se obtienen las dos bases.

Para la rama *mn* se hicieron varias pruebas de tanteo; en una de ell
partiendo de tubos con iguales cantidades de metanol, se fueron agregar
con la bureta mezclas previamente preparadas de aceite y sulfuro de carbon
de esta forma, se pasa de dos fases a una fase. No obstante, se observa me
el paso de una a dos fases, esto es, la adición de metanol a una serie de mu
tras de aceite mezclado con sulfuro de carbono en proporciones variables. L
datos que figuran en la tabla son medios entre ambas determinaciones.

Isotermas cuaternarias.—Para la isoterma n.º 1 (tablas III y IV), se p
pararon en frascos separados mezclas que lontenían 86 % de metanol y 14
de sulfuro de carbono una de ellas, y 30 % de sulfuro de carbono y 70 %
aceite la otra, es decir, de composición correspondiente a los puntos A y B
la figura 5. A partir de esas mezclas se prepararon una serie de tubos cu
composición corresponde a los puntos 1, 2, 3, 4, 5 de la misma figura, l
cuales quedaron divididas en dos fases, y se les fué agregando ácido olei
hasta obtener una sola fase. Con las isotermas 2 y 3 se procedió análogament
preparando mezclas correspondientes a los puntos 1′, 2′, etc., y 1″, 2″, etc.
agregando ácido oleico hasta obtener la miscibilidad.

TABLA I

Sistema: ÁCIDO OLEICO-SULFURO DE CARBONO-METANOL

Isoterma a 0° C.

Ac. oleico %	S_2C %	CH_3OH %
4,3	92,8	2,9
5,8	88,1	6,1
7,3	80,1	12,6
7,8	72,7	19,5
7,7	65,1	27,2
6,4	57,5	36,1
4,6	49,1	46,3
0,9	40,2	58,9

Isoterma a 25° C.

Ac. oleico %	S_2C %	CH_3OH %
0	50,1	49,9
0,4	51,3	48,3
2,6	59,8	37,6
3,7	67,9	28,4
3,8	75,9	20,3
3,4	83,5	13,1
2,9	90,8	6,3
0,4	96,4	3,2
0	97,9	2,1

Rectas de reparto a 25° C.

Fase rica en S_2C			*Fase rica en metanol*		
oleico %	S_2C %	CH_3OH %	Ac. oleico %	S_2C %	CH_3OH %
0,9	95,8	3,3	1,5	54,5	44,0
1,4	94,8	3,8	2,1	57,9	40,0
2,5	92,0	5,5	2,9	62,1	35,0

TABLA II

Sistema: ACEITE NEUTRO DE OLIVA-SULFURO DE CARBONO-METANOL

Isoterma a 25° C.

Aceite %	S_2C %	CH_3OH %
	Rama mn	
0	97,9	2,1
7,2	90,4	2,4
14,9	82,6	2,5
22,8	74,6	2,6
31,6	65,7	2,7
40,7	56,6	2,7
50,4	46,8	2,8
60,7	36,3	3,0
72,2	24,8	3,0
84,0	12,9	3,1
96,0	0	4,0
	Rama pq	
0,9	0	99,1
0	50,1	49,9

Rectas de reparto a 25° C.

Fase correspondiente a la rama mn (fase inferior)			*Fase correspondiente a la rama* pq (fase superior)		
Aceite %	S_2C %	CH_3OH %	Aceite %	S_2C %	CH_3OH %
17,6	79,9	2,5	0,1	36,3	63,6
42,5	54,8	2,7	0,3	25,0	74,7
67,5	29,5	3,0	0,5	13,9	85,6
86,0	10,9	3,1	0,8	3,7	95,5

TABLA III

Sistema: ÁCIDO OLEICO-ACEITE DE OLIVA-SULFURO DE CARBONO-METANOL

Isotermas cuaternarias a 25° C.

Puntos	Ac. oleico %	Aceite %	S_2C %	CH_3OH %
		Isoterma núm. 1		
1	19,0	6,7	12,8	61,5
2	23,2	18,4	14,2	44,2
3	21,6	30,0	17,0	31,4
4	17,8	42,5	21,2	18,5
5	5,7	60,5	27,0	6,8
		Isoterma núm. 2		
1′	14,1	4,6	24,3	57,0
2′	16,6	12,8	29,6	41,0
3′	14,8	20,8	35,8	28,6
4′	12,2	28,8	42,2	16,8
5′	6,6	37,7	50,0	5,7
		Isoterma núm. 3		
1″	2,9	8,2	77,7	11,2
2″	7,2	17,6	55,7	19,5
3″	14,5	25,5	34,2	25,8
4″	21,7	31,3	15,7	31,3

TABLA IV

PLANOS DE REPARTO

Datos para el trazado de las isotermas en estos planos, deducidos de los la tabla III.

Composición de las mezclas:

Mezcla A: 86 % de metanol y 14 % de sulfuro de carbono.

Mezcla B: 70 % de aceite y 30 % de sulfuro de carbono.

Mezcla A′: 75,5 % de metanol y 24,5 % de sulfuro de carbono.

Mezcla B′: 44 % de aceite y 56 % de sulfuro de carbono.

Isoterma núm. 1

% de A	% de B	% de ác. oleico
99,7	0,68	0
71,5	9,5	19,0
50,6	26,2	23,2
35,4	42,9	21,7
21,5	60,7	17,8
7,9	86,3	5,8
3,5	96,5	0

Isoterma núm. 2

% de A'	% de B'	% de ác. oleico
99,5	0,5	0
75,4	10,4	14,2
54,3	29,2	16,5
37,7	47,4	14,9
22,4	65,5	12,1
7,5	86,0	6,5
3,6	96,4	0

TABLA V

Sistema: AC. OLEICO-ACEITE DE OLIVA-SULFURO DE CARBONO-METANOL

Rectas cuaternarias de reparto

Fase A Fase superior, rica en disolventes					*Fase B* Fase inferior, rica en aceite				
Ac. Oleico % (Exper.)	Aceite % (Exper.)	Aceite % (Calc.)	S_2C % (Calc.)	CH_3OH % (Calc.)	Ac. Oleico % (Exper.)	Aceite % (Exper.)	Aceite % (Calc.)	S_2C % (Calc.)	CH_3OH % (Calc.)
Plano de reparto núm. 1									
10,0	2,5	2,24	18,8	75,0	8,37	56,63	57,1	26,0	8,4
6,1	1,4	1,26	13,54	79,1	5,8	61,0	60,7	27,0	6,45
Plano de reparto núm. 2									
7,1	1,6	1,23	23,57	68,1	6,8	36,3	37,2	49,5	6,5
5,5	1,3	1,01	23,75	69,7	4,8	41,0	39,2	51,6	4,4

Rectas de reparto.—Las determinaciones de reparto en los sistemas ternarios se hicieron preparando mezclas de composición global correspondiente a la zona de dos fases, agitando fuertemente y dejando separarse las dos fases a la temperatura del sistema. Se determinó después por análisis un componente en cada una, hallándose la composición total por intersección con la isoterma.

En el sistema ácido oleico-sulfuro de carbono-metanol, el componente valorado en ambas fases fué el ácido oleico, que se determinó por acidimetría con solución acuosa N/10 de KOH, en presencia del fenolftaleína, siguiendo la técnica ordinaria de valoración de la acidez en aceites. Previamente se comprobó que tanto el metanol como el sulfuro de carbono empleados eran neutros.

Para el sistema aceite-sulfuro de carbono-metanol, se determinó el aceite en las fases correspondientes a la isoterma *mn* tomando en un pesafiltros un peso conocido de líquido y evaporando en la estufa a 100°C. hasta peso cons-

...e. Este peso corresponde al aceite existente en la fase (el aceite había sido ...cado después de neutralizarlo). Tal método fracasó en el caso de la rama ...le la isoterma, por ser en ésta muy pequeñas las cantidades de aceite pre...es, lo que, unido a ser este trozo casi paralelo al lado del triángulo que ...iene el sulfuro de carbono y el metanol, hubiera hecho problemática la ...rminación de los puntos por intersección con la isoterma.

...Así, pues, en las fases correspondientes a la rama *mn* se determinó el sul... de carbono. La técnica seguida fué la de Matüssak (11), que hubimos ...modificar para adaptarla a este tipo de análisis, y cuyos resultados se com...aron previamente con muestras de composición conocida.

...Reactivos:

...Potasa alcohólica N. Acido acético 2N. Solución N/2 de yodo. Engrudo de ...idón.

...Se hace una toma de muestra apropiada para que el contenido en sulfuro ...carbono sea de unos 0,5 gr. Se introduce la muestra en un matraz que ...tiene ya unos 20 c. c. de la disolución alcohólica de potasa. De esta forma ...evitan pérdidas por evaporación del sulfuro de carbono, ya que la muestra ...al fondo por su mayor densidad. El peso de muestra se determina por di...encia de pesadas. La reacción con la potasa para formar xantogenato se ...túa en unos cinco minutos, al cabo de los cuales la disolución se ha homo...eizado y ha tomado color amarillo. Se pasa el contenido a un vaso de ... c. c. y se lava varias veces con agua hasta tener un volumen de unos ... c. c. Se agregan unas gotas de fenolftaleína y se acidula con la disolu... 2N de acético hasta desaparición del color rosado. Inmediatamente se ...ora el xantogenato con la disolución N/2 de yodo utilizando el almidón ...no indicador; 1 c. c. de solución N/2 de yodo equivale a 0,038 gr. de S_2C.

Análisis de las mezclas cuaternarias.—Hubiera sido deseable poder deter...ar en estas mezclas tres componentes por análisis, pero la presencia de ...ite y de ácido oleico impide la valoración del sulfuro de carbono por los ...odos que conocemos. Por esta razón nos hemos limitado en estas mezclas ...alorar el ácido oleico por acidimetría y la suma de ácido oleico y aceite por ...poración a 100° C. hasta peso constante, deduciendo de ambas determina...nes los porcentajes de estos dos componentes. Los tantos por ciento de sul...o y metanol se hallaron por cálculo por el método que se explica en la ...te descriptiva.

Errores.—Son difíciles de evaluar numéricamente, por la variedad de las ...didas que intervienen en la determinación de las isotermas y rectas de re...to. Experimentalmente, repitiendo las operaciones de laboratorio, hemos ...lido apreciar fluctuaciones del orden de la primera o segunda cifra decimal ... los tantos por ciento expresados en las tablas, según los puntos de las iso...mas a que se refieren (los errores son mayores en los extremos de las curvas ... en el centro). Hemos prescindido, por tanto, de las centésimas en los ...os consignados en las tablas y damos la cifra de las décimas como una orien...ión. Para una discusión más amplia nos remitimos a la comunicación pre...mente citada (1). Las fluctuaciones de temperatura fueron del orden de ...0,5° C.

SISTEMAS TERNARIOS

El sistema *ácido oleico-aceite de oliva-metanol* a 25° C fué d crito en una anterior publicación (1), a la que nos remitimos p las tablas tablas de datos y figuras. La forma aproximada de la i terma de saturación es la representada en la cara correspondiente tetraedro (fig. 1) y su proyección ortogonal sobre la base del m mo puede verse en la figura 5. Recordamos que la distribución ácido oleico en este sistema se muestra favorable a la fase aceitos que cualquiera de las rectas de reparto puede obtenerse haciendo de la ecuación de Bachman (8).

Los datos experimentales para las isotermas y rectas de repa a 25° C. en el sistema *ácido oleico-sulfuro de carbono-metanol* se d en la tabla I y están representados gráficamente en la figura 2 ha tomado en ella sólo una parte del triángulo base para no da un tamaño exagerado) damos también los datos y representación la isotermá correspondiente a 0° C., la cual muestra una ampliaci considerable en la zona de dos fases al disminuir la temperatu En este sistema, como en el anterior, sólo dos de los componen (sulfuro de carbono y metanol) son parcialmente inmiscibles en sí. La orientación de las rectas de reparto demuestra que éste favorable a la fase más rica en metanol, al contrario de lo que cede en el sistema ácido oleico-aceite de oliva-metanol.

El sistema *aceite neutro de oliva-sulfuro de carbono-meta* a 25° C. está representado en la figura 3, y los datos correspondi tes se dan en la tabla II. A diferencia de los anteriores, este siste presenta a dos pares de componentes inmiscibles (metanol y sul ro de carbono y metanol y aceite), apareciendo la isoterma divid en dos ramas independientes: la *mn* que corresponde a mezclas aceite y sulfuro de carbono con pequeña proporción de metanol (q disminuye algo al aumentar el contenido en sulfuro de carbono) la *pq*, en la que se agrupan mezclas de metanol y sulfuro de carb no con menos de un 1 % de aceite, proporción que va disminuy do hasta hacerse despreciable al aumentar el porcentaje de sulfu Las rectas de reparto van de una a otra rama abiertas en abani y denotan una distribución de aceite sumamente favorable a la fa rica en sulfuro de carbono.

CORRELACION DE LOS DATOS TERNARIOS DE REPARTO

En el sistema *ácido oleico-sulfuro de carbono-metanol* puede utilarse la ecuación de Bachman (8). Según este autor, en un sistema tres componentes, A, B, C, en el que solamente A y B son parlmente inmiscibles entre sí, llamando X al tanto por ciento de A

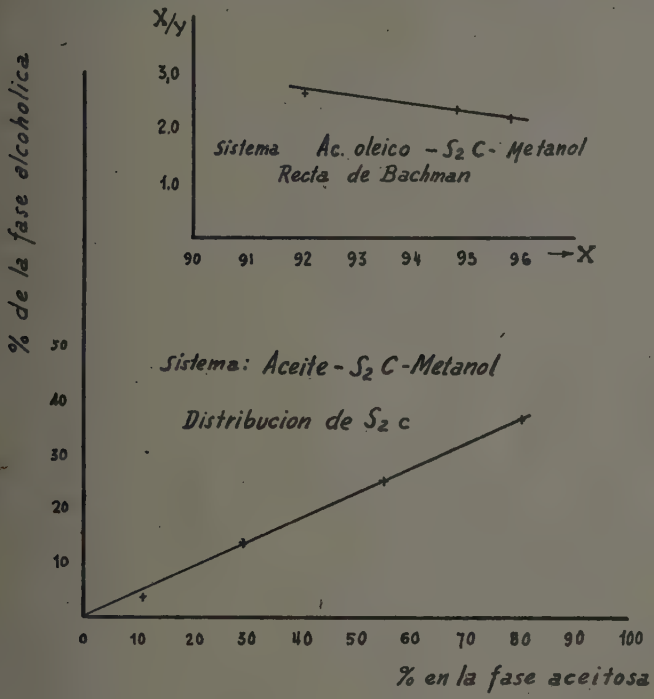


Figura 4

la fase rica en A e Y al tanto por ciento de B en la fase rica en B, verifica la ecuación

$$X/Y = aX + b$$

donde a y b son constantes para cada sistema.

En nuestro caso, hemos tomado como X el tanto por ciento de lfuro de carbono en la fase rica en este compuesto, y como Y el metanol en la fase alcohólica. La representación gráfica, tomando en ordenadas los valores de X/Y y los de X en abscisas está he-

cha en la figura 4 (parte superior) y demuestra que efectivamente cumple en este caso la ecuación de Bachman, obteniéndose una re ta cuya ecuación es

$$X/Y = 15{,}3 - 0{,}137\,X$$

Para el sistema *aceite neutro de oliva-sulfuro de carbono-metan* disponemos de un medio de correlación más sencillo aún que el d Bachman. Basta trazar el diagrama de distribución del sulfuro d carbono en este sistema, es decir, tomar en ordenadas y abscisa los tantos por ciento de este compuesto en una y otra fase (que lla maremos «alcohólica» y «aceitosa» para distinguirlas). La repre sentación está hecha en la parte inferior de la figura 4 y puede ver se en ella que la línea de distribución obtenida es con toda aproxi mación una recta que pasa por el origen, de lo cual se deduce

$$\frac{\%\text{ de } S_2C \text{ en la fase alcohólica}}{\%\text{ de } S_2C \text{ en la fase aceitosa}} = 0{,}455 = \text{const.}$$

Llegamos, pues, a la importante conclusión de que para los tres sistemas ternarios que intervienen en el sistema cuaternario objeto de este trabajo, disponemos de correlaciones que permiten hallar cualquier recta de reparto que se desee a partir de los datos experi mentales citados en las tablas.

EL SISTEMA CUATERNARIO

Con lo dicho anteriormente, y teniendo en cuenta que el sistema ácido oleico-aceite-sulfuro de carbono la miscibilidad de sus compo nentes es total a la temperatura considerada, tenemos completamen te carcterizadas las cuatro caras del tetraedro que tomamos como base para representar el sistema *ácido oleico-aceite de oliva-sulfuro de carbono-metanol*. Nos quedan ahora por determinar la forma de la superficie isotérmica de saturación interior al tetraedro y la ma nera de distribuirse los componentes entre las fases en la zona de inmiscibilidad.

Superficie isotérmica de saturación a 25° C.—Conocemos las in tersecciones de esta superficie con las caras del tetraedro; para ca racterizarla completamente lo mejor es determinar algunas de sus secciones interiores según planos conocidos. A tal fin, hemos ele

io los planos AOB y A'OB' (fig. 1), que quedan determinados por
rértice del ácido oleico y dos de las rectas de reparto previamen-
determinadas en la cara opuesta (sistema aceite-sulfuro de carbo-
metanol). En estos planos hemos determinado las isotermas de
uración por igual procedimiento que en los sistemas ternarios
r parte experimental), con la única diferencia de que, en vez de
tir de los componentes puros, hemos utilizado mezclas prepara-

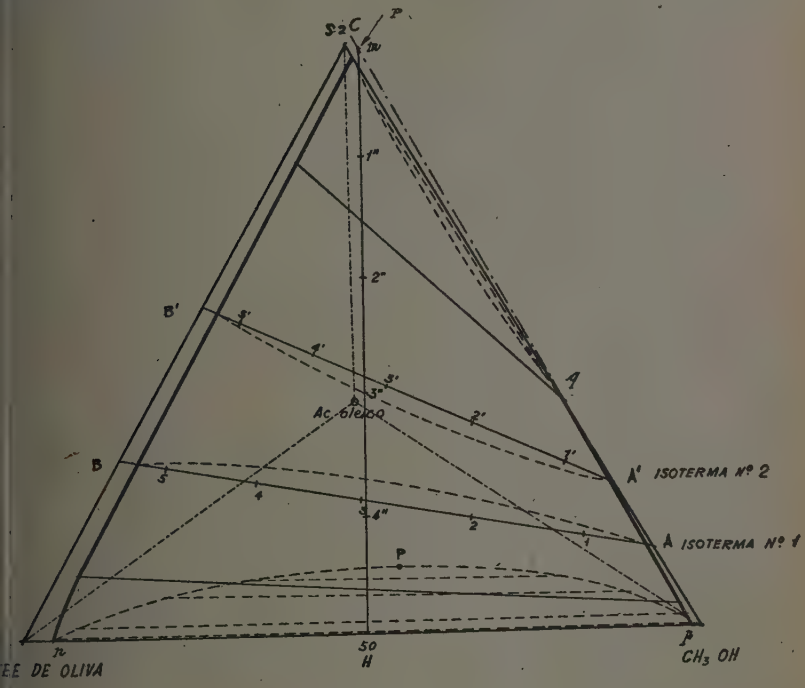


Figura 5

os con las composiciones correspondientes a los puntos A y B
ara la *isoterma núm.* 1 y a los puntos A' y B' para la *isoterma*
úmero 2 (ver figs. 1 y 5 y tabla IV). Los datos experimentales ob-
nidos se dan en la tabla III. La representación gráfica de estas
rvas puede hacerse mediante sencillas construcciones geométricas
n la forma que indicaremos para la isoterma núm. 3. Su represen-
ación aproximada en relación con el resto del sistema puede verse
n la figura 1.

Por analogía con el sistema estudiado por Brancker, Hunter y

Nash (4), y teniendo en cuenta que las dos ramas de la isoterma e el sistema aceite-sulfuro de carbono-metanol que forma la base, se prácticamente rectas, como se ve en la figura 3, cabía esperar que superficie de saturación fuese una cónica engendrada por una rec que, girando sobre un polo fijo, resbalase sobre la isoterma del sis tema ácido oleico-aceite-metanol. De ocurrir esto, forzosamente e polo debería encontrarse en la intersección P de las dos ramas m

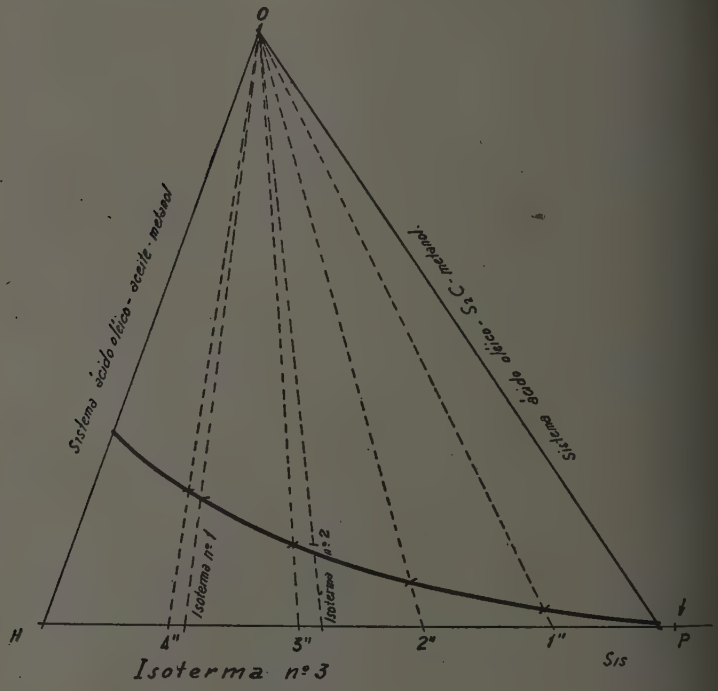


Figura 6

y pq de la isoterma de la base (ver fig. 5), ya que solamente así po dría contener la superficie a estas dos rectas. Para comprobar expe rimentalmente si esto ocurría hemos determinado una tercera isoter ma en el plano OPH que pasa por el vértice del ácido oleico y po la recta PH trazada arbitrariamente hacia el centro del triángul base, con la única condición de pasar por el punto P. Este plan está representado aparte en la figura 6.

La curva de saturación a 25° C (*isoterma núm.* 3) fué hallad preparando una serie de mezclas de aceite, sulfuro de carbono y me

ol, cuya composición corresponde a los puntos 1″, 2″, 3″, etc., a recta PH. A estas mezclas ternarias, escindidas en dos fases, es fué agregando ácido oleico hasta tener una sola fase. Los tos representativos en el plano POH se obtienen uniendo los tos 1″, 2″, etc., de la base con el vértice del ácido oleico y to- ndo sobre las rectas correspondientes, y a partir de la base, lon- ides proporcionales a los tantos por ciento agregados de ácido co para obtener la saturación. Análogamente se determinan las rsecciones del plano con las isotemas 1 y 2 y con las de los sis- as ternarios. Los datos experimentales se encuentran en la ta- III y la curva obtenido con ellos puede verse en la figura 6, que re para demostrar que la hipótesis de que la superficie de satura- ó fuese una cónica no es cierta.

Las tres isotermas descritas nos dan una idea clara de la forma a superficie límite entre las zonas de una y dos fases en el inte- r del tetraedro. Además, por hallarse estas curvas en planos que ortan entre sí nos han permitido comprobar la buena concordan- que existe en los datos experimentales.

Representación gráfica.—La representación gráfica del tetraedro perspectiva, como está hecha en la figura 1, proporciona una ima- e clara del sistema, pero tiene el inconveniente de no guardar re- ión numérica con los datos de las tablas. Una representación más cta, y que puede utilizarse para cálculos posteriores, es la pro- ción ortogonal sobre la base del tetraedro, que está hecha en la ura 5, tomando como base el sistema aceite de oliva-sulfuro de bono-metanol.

Para efectuar esta representación han de reducirse los tantos por to de las mezclas ternarias y cuaternarias a tanto por ciento re- dos a los tres componentes de la base. Sean : a, el tanto por cien- le aceite ; m, el de metanol ; s, el de sulfuro de carbono, y ω, el ácido oleico de una mezcla cualquiera (en las mezclas ternarias de los componentes será igual a cero). Los tantos por ciento m', s' de los tres primeros compuestos que deben tomarse sobre la re para obtener la proyección ortogonal vienen dados por las rela- nes (10)

$$a' = a + \frac{\omega}{3}, \quad m' = m + \frac{\omega}{3}, \quad s' = s + \frac{\omega}{3}$$

Distribución de los componentes entre las fases.—La superficie érmica de saturación divide al tetraedro en dos zonas : una su-

perior, en la que el sistema se presenta en una sola fase y otra in rior en la que se separan dos fases. En esta última, una mezcla g bal de composición determinada se escinde espontáneamente en líquidos inmiscibles cuya composición cae en la superficie de sa ración. Por consiguiente, dos puntos de la superficie isotérmica correspondan a fases conjugadas determinan una «*recta cuaterna de reparto*». Aplicando la regla de las fases a esta zona se tiene

$$V = 4 + 2 - 2 = 4$$

por consiguiente, a presión y temperatura constantes quedan *grados de libertad*, o sea que una mezcla cuaternaria quedará p fectamente determinada cuando se conozcan los tantos por ciento *dos* de sus componentes, naturalmente, con la condición de que cha mezcla se encuentre en equilibrio, es decir, de que pertenezca la superficie de saturación.

Brancker, Hunter y Nash (4) demostraron que en el siste ácido acético-cloroformo-acetona-agua las rectas de reparto cuat narias están comprendidas en los planos determinados por las rect de reparto de una cara y el vértice opuesto. Para comprobar si es propiedad era o no aplicable a nuestro sistema, hemos prepara mezclas de los cuatro componentes aceite de oliva, ácido oleico, s furo de carbono y metanol, cuya composición global cae dentro los planos AOB y A'OB' en que fueron determinadas las isoterm cuaternarias. Estos planos, según dijimos, pasan por el vértice d ácido oleico y por las rectas de reparto de la cara opuesta.

A partir de cada mezcla se separaron dos fases que designar mos como «*fase A*» (a la más rica en metanol) y «*fase B*» (a la m rica en aceite y sulfuro de carbono). En las fases separadas se dete minó (véase parte experimental) el tanto por ciento de ácido olei y el de aceite neutro. Según lo deducido de la regla de Gibbs, composición de cada líquido queda determinada con estos dos tant por ciento y la condición de hallarse en equilibrio con el otro a temperatura del sistema; por tanto, si las fases separadas perte cen a los planos seleccionados (AOB o A'OB') su composición d berá hallarse en las isotermas de saturación trazadas en dichos pl nos (isotermas 1 y 2).

La comprobación hemos tenido que hacerla gráficamente, ya qu las isotermas cuaternarias halladas no responden a una ecuació matemática definida. Un ejemplo concreto servirá mejor para d una idea de la forma de efectuar esta comprobación:

n la figura 7 hemos representado en una gráfica triangular or-ia la isoterma cuaternaria núm. 1. Para ello se tomaron como nonentes puros el ácido oleico y las mezclas A y B cuya com-ición se indica en la gráfica. Cada punto de la curva queda de-nado por los tantos por ciento de A, B y ácido oleico que figu-n la tabla IV y que se corresponden con los de la tabla III.

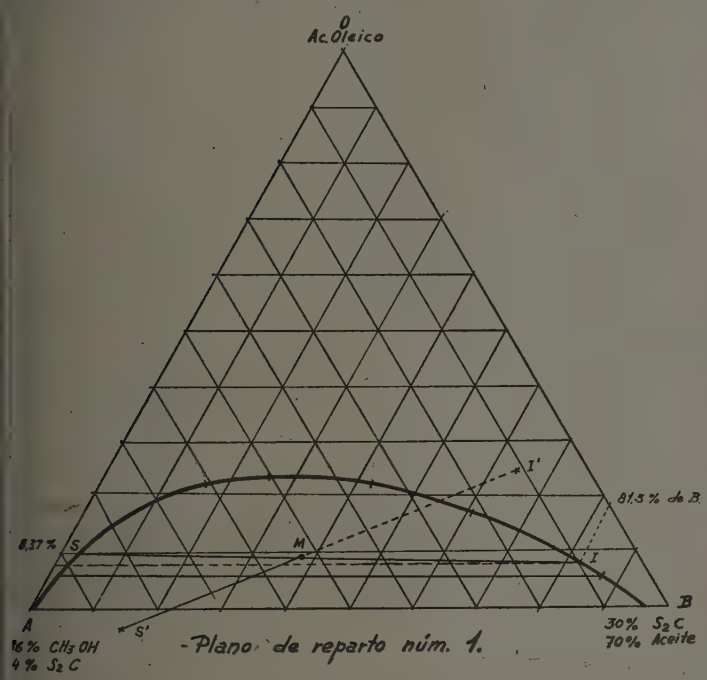


Figura 7

resentada de esta manera la isoterma aparece un poco defor-a con respecto a la figura 1, pero su relación con los datos expe-ntales es la misma. En la determinación de una de las rectas rnarias de reparto hemos partido de una mezcla global situada mismo plano de la isoterma, dentro de la zona de dos fases. M esta mezcla (fig. 7). Las dos fases en que se separa M tienen star con ella en una misma recta y pertenecer a la superficie de ación; pero no es forzoso que estén contenidas en el plano considerado, como ocurre en los puntos S e I, sino que pue-allarse fuera de él, como sucede a los puntos S' e I'. Para com-

probar que efectivamente dichas fases están en el plano AOB, to
mos en una de ellas (p. e., en la fase rica en B) el tanto por cie
de ácido oleico determinado directamente por análisis (8,37 %). U
paralela a la base trazada por este valor nos da por intersección
la isoterma el tanto por ciento de B que corresponde a una mez
saturada (81,5 %). Puesto que la mezcla B tiene un 70 % de acei
la cantidad de aceite existente en la fase analizada debe ser
$81{,}5 \times 0{,}7 = 57{,}1$ %, si dicha fase pertenece efectivamente al pla
AOB. La determinación experimental dió en este caso 56,63 %
aceite neutro, que difiere del valor calculado en una cantidad men
que el error experimental y, por tanto, queda comprobado que
fase analizada pertenece al plano AOB. Análoga comprobación pu
de hacerse para el otro extremo S de la recta de reparto, aunqu
naturalmente, si los puntos M e I pertenecen al plano AOB, el pu
to S ha de pertenecer también.

Comprobaciones análogas a la desarrollada antes se efectuar
para ambos extremos de una segunda recta de reparto en el pla
AOB y para otras dos rectas de reparto en el plano A'OB' de
isoterma núm. 2. No reproducimos el diagrama de este segundo pl
no por ser enteramente análogo al de la figura 7 y poderse dedu
fácilmente de los datos de la tabla IV.

Los datos experimentales para las cuatro rectas de reparto se da
en las dos primeras columnas de cada fase en la tabla V; a con
nuación figuran los datos calculados por el procedimiento anteri
para el aceite y los restantes componentes. Puede verse que la c
rrespondencia entre los datos experimentales y los calculados es, co
la excepción de un solo punto, inferior siempre al 1 %. Para las f
ses ricas en mezclas A o A', esta concordancia carece de valor d
mostrativo, ya que, aparte ser mayor el error posible en la determ
nación de pequeñas cantidades de aceite, el contenido de aceite d
estas fases varía muy poco de uno a otro de los planos que puede
trazarse por las distintas rectas de reparto de la base. Así, por ejem
plo, para un 10 % de ácido oleico, una mezcla situada en la rama
de la isoterma 1 debe tener 2,24 % de aceite, mientras que si est
viera en la isoterma 2, su contenido sería 2,20 %, resultando p
tanto que, aunque teóricamente no lo sea, en la práctica es impos
ble distinguirlas por los medios de análisis empleados.

En cambio, en las fases ricas en mezclas B o B', el contenido
aceite puede variar desde 96 % a 0, según sea el plano que se cons
dere, y tomando como antes el ejemplo de una mezcla con 10 %

o oleico, el tanto por ciento de aceite varía de 57 a 35, según se trate de uno u otro plano de los estudiados. Por consiguiente podemos deducir, basándonos en la concordancia entre los datos experimentales y los calculados para las fases B de las rectas de reparto que, en el sistema que estamos estudiando, estas rectas quedan comprendidas en los planos determinados por las rectas de reparto de la base y el vértice del ácido oleico, a los cuales llamaremos en adelante «*planos de reparto*» (*).

Aunque la existencia de estos planos de reparto ha sido ya comprobada por Brancker, Hunter y Nash en el sistema citado (4), creemos que no se les ha atribuído todo el significado que en realidad tienen. No podemos generalizar las conclusiones obtenidas con un sistema en el que interviene un componente no exactamente definido como es el aceite, pero creemos que, de comprobarse más ampliamente esta propiedad, su importancia en el campo de la Ingeniería Química ha de ser muy grande. En efecto, los planos de reparto se comportan prácticamente como si fueran sistemas ternarios y se pueden, por tanto, aplicar a ellos métodos de cálculo desarrollados para estos sistemas, lo que suministra una base muy segura para el estudio de los procesos de extracción en que intervienen mezclas de dos disolventes, para los cuales no existe actualmente, que sepamos, más método de cálculo que el desarrollado por Hunter (6) y ampliado posteriormente por Smith (9) que, además de ser sumamente complicado, sólo permite calcular la extracción en un solo contacto.

APLICACIONES

Como decíamos al principio, el objetivo perseguido al determinar este sistema fué disponer de una base para efectuar experiencias de desacidificación de aceites ácidos de oliva y de orujo extraídos con sulfuro de carbono, tratando con metanol la mezcla de aceite ácido y disolvente. Este propósito está conseguido, ya que las relaciones encontradas entre los datos de solubilidad nos permiten establecer *a priori* las condiciones en que debemos operar.

---

*) No hemos encontrado ninguna denominación específica para estos planos en la bibliografía consultada, por lo que hemos creído oportuno, en razón a su carácter, proponer este nombre

Supongamos, por ejemplo, que se trata de desacidificar un ac
con 20 % de ácido oleico y que se encuentra en disolución al 3
en sulfuro de carbono. El porcentaje de aceite neutro y sulfur
carbono en una mezcla teórica en que se hubiera eliminado el ác
oleico sería de 25 % y 75 %, respectivamente. Una mezcla de
composición, saturada con metanol, está en equilibrio, según
figura 4, con una mezcla que contenga 34 % de sulfuro de carb
y 66 % de metanol, saturada con aceite (menos del 1 %). Por lo t
to, si empleamos esta última mezcla como disolvente, estaremos o
rando dentro de un plano de reparto y podremos calcular cualqu
tipo de extracción e interpretar sus resultados sin más que deter
nar la isoterma de saturación en ese plano, como si se tratase de
sistema ternario, bastándonos analizar un solo componente para
nocer la composición de los líquidos que resulten de la extracci

En cuanto al efecto de la adición de sulfuro de carbono en
propiedades disolventes del metanol, podemos juzgar de él cual
tivamente observando los diagramas obtenidos. Si, en el siste
aceite-sulfuro de carbono-metanol, nos fijamos en la rama *pq* de
isoterma, vemos que en ella va disminuyendo hasta anularse el p
centaje de aceite neutro. Análogamente, en la rama *mn* disminu
ligeramente el tanto por ciento de metanol al aumentar el de s
furo de carbono; es decir, que la adición de este compuesto con
buye a hacer menos solubles el aceite en metanol y el metanol
aceite, aumentando por consiguiente la selectividad del alcohol; p
otra parte, las rectas de reparto, tanto en el sistema ácido olei
sulfuro de carbono-metanol, como en los planos cuaternarios
reparto, muestran una inclinación favorable a la fase alcohóli
mientras que en el sistema ácido oleico-aceite-metanol, en que
interviene el sulfuro de carbono, vimos que eran favorables a la f
aceitosa.

Resulta, pues, que la presencia del sulfuro de carbono hace el
parto favorable a la fase del disolvente y aumenta, además, lige
mente la selectividad, por lo que es de esperar qu la extracción
mezcla de este disolvente conduzca a mejores resultados que la
tracción con metanol puro. Reservamos, no obstante, el hacer
estudio más detenido de esta cuestión para cuando demos a cono
los resultados de las experiencias de extracción en este sistema.

CONCLUSIONES

.ª En el sistema ácido oleico-sulfuro de carbono-metanol, se ple la correlación de Bachman, lo que hace posible conocer quier recta de reparto que se desee sin recurrir a nuevas deter- aciones experimentales.

.ª En el sistema aceite neutro de oliva-sulfuro de carbono-me- ol, la distribución de sulfuro de carbono entre las dos fases se úa según una línea recta, lo que permite, como en el caso an- r, obtener cualquier dato de reparto que se desee en este sistema.

.ª En el sistema cuaternario estudiado, la distribución de los ponentes entre las fases tiene un lugar dentro de los planos de- inados por el vértice del ácido oleico y las rectas de reparto de ara opuesta. A estos planos les hemos llamado «planos de re- o» y su existencia facilita notablemente los estudios de extrac- que se basen en este sistma.

.ª La adición de sulfuro de carbono al alcohol metílico aumen- u capacidad para disolver el ácido oleico y mejora su selectivi- frente a las mezclas de éste ácido con aceite de oliva. Este hecho de tomarse como punto de partida para estudiar la desacidifica- con metanol del aceite de oliva directamente sobre sus disolu- es en sulfuro de carbono.

RECONOCIMIENTO.—Hacemos constar nuestro más vivo agradecimiento al Ríus Miró, bajo cuya superior dirección se efectuaron estos trabajos.

Instituto Especial de la Grasa y sus Derivados.

Madrid, abril de 1948.

BIBLIOGRAFIA

(1) A. Ríus y J. M. Martínez Moreno: *An. de Fís. y Quím.*, 43 (1947), 1

(2) J. M. Martnez Moreno: *An. de Fís. y Quím.*, 43 (1947), 261.

(3) A. Ríus y J. M. Martínez Moreno: *Chem. Products and Chem. Ne* Junio de 1948.

(4) Brancker, Hunter y Nash: *J. Phys. Chem.*, 44 (1940), 683.

(5) Brancker, Hunter y Nash: *Ind. Eng. Chem.*, 33 (1941), 880.

(6) T. C. Hunter: *Ind. Eng. Chem.*, 34 (1942), 963.

(7) Fritzche y Stockton: *Ind. Eng. Chem.*, 38 (1946), 737.

(8) Bachman: *Ind. Eng Chem. Anal. Ed.*, 12 (1940), 38.

(9) Smith: *Ind. Eng. Chem.*, 36 (1944), 68.

(10) Alexander Findlay: «The phase rule», 8.ª ed. Dover Publications. N York, 1945, pág. 285.

(11) Matussak: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4 (1932), 98.

HIDROLISIS Y ALCOHOLISIS SIMULTANEAS DE HALOGENUROS DE ACIDO. III. Bromuros de acetilo, propionilo y butirilo,

por J. Oliver Ruiz *y* C. Piazza Moliní.

SUMMARY

Relative velocities of simultaneous hydrolysis and alcoholysis reactions of yl, propionyl and butyril bromides are experimentally studied. Methyl, l, propyl, i-propyl, butyl, i-butyl and pentyl alcohols have been used. The riments have been carried out at temperatures of 2°, 15° and 28° C. In r that any possible influences due to the solvent be studied, we have used acid bromides dissolved in bencene, toluene and xylene. We have followed rimental methods identical to those used for the chlorides already studied. he conclusions arrived at are found to be parallel to those observed when acetyl, propionyl and butiryl chlorides were studied.

Vhen we make a comparative study of the reduced velocity variations ch are found for the chloride and bromide series, we discover that the tive velocity variation of an acid bromide is less influenced by the entrance methylene grouq in its molecule than is that of a chloride.

INTRODUCCION

Como continuación de los trabajos sobre velocidades reducidas alcohólisis e hidrólisis simultáneas de cloruro de ácidos, comuidos con anterioridad (1 y 2), extendemos en este trabajo los sidios experimentales a los bromuros de ácidos respectivos.

Estudios anteriores sobre hidrólisis de bromuros de ácidos, en a heterogénea, debidos a Velasco y Borbolla (3), demostraron que sus reacciones son más rápidas que la de los cloruros respecti-. Esta mayor velocidad crea mayores dificultades a las medidas iéticas, lo que no deja de influir en la seguridad de los resulta-. El procedimiento de las velocidades relativas en fase homogé- (o prácticamente homogénea), que utilizamos nosotros, no se ea influir en la seguridad de los resultados por la mayor o me- velocidad absoluta (2). Además, en este caso, es posible hacer restudio de los errores experimentales que nos dé el grado de seidad de los resultados obtenidos.

Con los cloruros de ácidos se demostró que, en este tipo de ecciones, no era posible pensar en una influencia de los fenóme- de difusión sobre el valor de las constantes. Sin embargo, he- hecho también una comprobación de este extremo con los broros, para tener una mayor seguridad en nuestras conclusiones

y como una confirmación más del paralelismo que hay entre comportamiento de los bromuros y cloruros de ácido. Para ello, l bromuros se han utilizado disueltos en benceno, tolueno y xilen las disoluciones hidroalcohólicas se han hecho a cinco concentr ciones diferentes—teniendo en cuenta las limitaciones que impo el cálculo de errores—, y las adiciones de halogenuros se han v rificado a velocidades variables. Las regularidades de nuestros r sultados con los cloruros de ácidos nos permitieron deducir co clusiones, no solamente sobre éstos y sobre los alcoholes con q se trabajó, sino también respecto a las reacciones de hidrólisis alcohólisis separadamente. Creemos interesante la posible confi mación de aquellas conclusiones con los bromuros. Después, al e poner la parte experimental, veremos a qué grado de coincidenc se llega en las conclusiones de uno y otro caso.

Todos los extremos teóricos estudiados para los cloruros en (1 2) constituyen la base teórica de este trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Hemos estudiado experimentalmente la hidrólisis y alcohólisis simultáne de los bromuros de acetilo, propionilo y butirilo, disueltos en benceno, toluen y xileno con los alcoholes metílico, etílico, propílico, i-propílico, butílico, i-bu tílico y pentílico, a las temperaturas de 2°, 15° y 28° C., con objeto de obtene las velocidades reducidas de la reacción simultánea, tomando como unidad l de hidrólisis.

Seguimos el procedimiento experimental descrito en trabajos anteriores los mismos métodos de cálculo.

Errores.—Se calculan en la misma forma que en la comunicación ant rior (2). Se demuestra que el error relativo admitido es menor que 0,3 %. Pued comprobarse, en los cuadros de valores experimentales, que en la práctica error no llega a alcanzar este valor límite. Calculando el error medio, por método de los mínimos cuadrados, y el error más probable, por el método co riente, se ve que, en los casos más desfavorables, el error medio no pasa d ± 0,15 % y el más probable de ± 0,1 %.

Productos.—Tienen la misma procedencia que los utilizados en trabajo anteriores. Los alcoholes y disolventes se sometieron a las mismas operacio nes y pruebas que las allí descritas.

Soluciones.—Las de bromuros de ácidos se hicieron siguiendo las misma normas y precauciones que las de los cloruros. En las de los alcoholes se han t nido en cuenta las limitaciones que impone el cálculo de errores. También s han hecho cinco soluciones para cada alcohol.

Resultados experimentales.—Dispuestos en la misma forma que en (2), s dan a continuación los valores hallados de χ:

BROMURO DE ACETILO

Temperatura 2° C.

Alcohol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Media
Metílico.	1	1,0194	1,0176	1,0184	
	2	1,0200	1,0187	1,0198	
	3	1,0189	1,0186	1,0190	
	4	1,0203	1,0182	1,0201	
	5	1,0195	1,0179	1,0194	
	Medias.	1,0196	1,0182	1,0193	1,0190
Etílico.					
	1	0,9865	0,9874	0,9870	
	2	0,9872	0,9878	0,9872	
	3	0,9857	0,9869	0,9874	
	4	0,9860	0,9872	0,9877	
	5	0,9862	0,9881	0,9868	
	Medias.	0,9863	0,9875	0,9870	0,9869
Propílico.					
	1	0,8027	0,8018	0,8031	
	2	0,8024	0,8015	0,8022	
	3	0,8023	0,8019	0,8025	
	4	0,8030	0,8021	0,8034	
	5	0,8022	0,8012	0,8027	
	Medias.	0,8025	0,8017	0,8028	0,8023
Propílico i.					
	1	0,4617	0,4626	0,4627	
	2	0,4615	0,4623	0,4621	
	3	0,4617	0,4624	0,4622	
	4	0,4619	0,4628	0,4625	
	5	0,4622	0,4624	0,4624	
	Medias.	0,4618	0,4625	0,4624	0,4622
Butílico.					
	1	1,0496	1,0501	1,0510	
	2	1,0503	1,0496	1,0505	
	3	1,0488	1,0510	1,0508	
	4	1,0490	1,0489	0,0510	
	5	1,0495	1,0496	1,0512	
	Medias.	1,0494	1,0498	1,0509	1,0500
Butílico i.					
	1	0,3447	0,3351	0,3352	
	2	0,3350	0,3346	0,3352	
	3	0,3354	0,3348	0,3349	
	4	0,3345	0,3352	0,3350	
	5	0,3348	0,3349	0,3354	
	Medias.	0,3349	0,3349	0,3351	0,3350

Alcohol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Media
Pentílico.	1	0,2811	0,2803	0,2811	
	2	0,2806	0,2808	0,2808	
	3	0,2806	0,2804	0,2803	
	4	0,2809	0,2806	0,2805	
	5	0,2809	0,2810	0,2804	
	Medias.	0,2808	0,2806	0,2806	0,2807
		BROMURO DE ACETILO A 15.º			
Metílico.					
	1	0,9638	0,9627	0,9631	
	2	0,9640	0,9630	0,9629	
	3	0,9637	0,9619	0,9634	
	4	0,9642	0,9624	0,9625	
	5	0,9639	0,9632	0,9632	
	Medias.	0,9639	0,9626	0,9630	0,9632
Etílico.					
	1	0,9322	0,9320	0,9329	
	2	0,9318	0,9323	0,9335	
	3	0,9314	0,9319	0,9328	
	4	0,9328	0,9317	0,9331	
	5	0,9319	0,9322	0,9326	
	Medias.	0,9320	0,9320	0,9330	0,9323
Propílico.					
	1	0,7583	0,7577	0,7580	
	2	0,7590	0,7580	0,7574	
	3	0,7586	0,7571	0,7578	
	4	0,7580	0,7585	0,7577	
	5	0,7587	0,7579	0,7582	
	Medias.	0,7585	0,7578	0,7578	0,7580
Propílico i.					
	1	0,4370	0,4366	0,4361	
	2	0,4367	0,4364	0,4360	
	3	0,4362	0,4367	0,4368	
	4	0,4368	0,4360	0,4363	
	5	0,6364	0,4369	0,4358	
	Medias.	0,4366	0,4365	0,4362	0,4364
Butílico.					
	1	0,9910	0,9922	0,9926	
	2	0,9915	0,9916	0,9928	
	3	0,9912	0,9919	0,9929	
	4	0,9907	0,9925	0,9932	
	5	0,9917	0,9924	0,9924	
	Medias	0,9912	0,9921	0,9928	0,9920

Alcohol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Media
...tílico i.	1	0,3162	0,3163	0,3162	
	2	0,3160	0,3163	0,3166	
	3	0,3167	0,3161	0,3165	
	4	0,3162	0,3166	0,3164	
	5	0,3167	0,3164	0,3164	
	Medias.	0,3163	0,3163	0,3164	0,3163
...ntílico.					
	1	0,2659	0,2655	0,2658	
	2	0,2657	0,2655	0,2656	
	3	0,2661	0,2657	0,2658	
	4	0,2658	0,2660	0,2661	
	5	0,2656	0,2658	0,2660	
	Medias.	0,2658	0,2657	0,2658	0,2658
		BROMURO DE ACETILO A 28°			
Ietílico.					
	1	0,9153	0,9146	0,9141	
	2	0,9148	0,9140	0,9133	
	3	0,9157	0,9147	0,9138	
	4	0,9142	0,9153	0,9142	
	5	0,9151	0,9149	0,9136	
	Medias.	0,9150	0,9147	0,9138	0,9145
...tílico.					
	1	0,8846	0,8861	0,8849	
	2	0,8855	0,8858	0,8843	
	3	0,8850	0,8862	0,8852	
	4	0,8858	0,8866	0,8847	
	5	0,8853	0,8854	0,8845	
	Medias.	0,8852	0,8860	0,8847	0,8853
...ropílico.					
	1	0,7203	0,7194	0,7188	
	2	0,7197	0,7195	0,7204	
	3	0,7200	0,7189	0,7198	
	4	0,7206	0,7192	0,7201	
	5	0,7199	0,7202	0,7195	
	Medias.	0,7201	0,7194	0,7197	0,7197
Propílico i.					
	1	0,4138	0,4149	0,4150	
	2	0,4144	0,4146	0,4139	
	3	0,4141	0,4138	0,4147	
	4	0,4146	0,4144	0,4148	
	5	0,4142	0,4147	0,4145	
	Medias.	0,4142	0,4145	0,4146	0,4144

Alcohol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Medi
Butílico.	1	0,9424	0,9410	0,9415	
	2	0,9433	0,9415	0,9423	
	3	0,9418	0,9408	0,9429	
	4	0,9427	0,9405	0,9424	
	5	0,9429	0,9413	0,9420	
	Medias.	0,9426	0,9410	0,9422	0,941
Butílico i.					
	1	0,3004	0,3005	0,2998	
	2	0,3004	0,3006	0,3001	
	3	0,2999	0,3005	0,3006	
	4	0,3007	0,3003	0,3004	
	5	0,3005	0,3003	0,3002	
	Medias.	0,3004	0,3004	0,3002	0,300
Pentílico.					
	1	0,2526	0,2521	0,2524	
	2	0,2526	0,2526	0,2521	
	3	0,2523	0,2525	0,2526	
	4	0,2528	0,2522	0,2524	
	5	0,2524	0,2527	0,2525	
	Medias.	0,2525	0,2524	0,2524	0,252

BROMURO DE PROPIONILO A 2° C.

Metílico.					
	1	1,0502	1,0484	1,0492	
	2	1,0497	1,0489	1,0494	
	3	1,0500	1,0481	1,0489	
	4	1,0506	1,0494	1,0497	
	5	1,0492	1,0486	1,0485	
	Medias.	1,0499	1,0487	1,0491	1,0492
Etílico.					
	1	1,0148	1,0140	1,0156	
	2	1,0152	1,0137	1,0152	
	3	1,0155	1,0141	1,0145	
	4	1,0151	1,0148	1,0149	
	5	1,0159	1,0143	1,0150	
	Medias.	1,0153	1,0142	1,0150	1,1048
Propílico.					
	1	0,8253	0,8240	0,8256	
	2	0,8255	0,8247	0,8250	
	3	0,8262	0,8243	0,8244	
	4	0,8245	0,8251	0,8247	
	5	0,8257	0,8246	0,8252	
	Medias.	0,8254	0,8245	0,8250	0,8250

cohol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Media
'pílico i.	1	0,4750	0,4745	0,4755	
	2	0,4746	0,4748	0,4752	
	3	0,4754	0,4752	0,4748	
	4	0,4743	0,4751	0,4757	
	5	0,4748	0,4754	0,4754	
	Medias.	0,4748	0,4750	0,4753	0,4750
ílico.					
	1	1,0808	1,0793	1,0795	
	2	1,0814	1,0787	1,0801	
	3	1,0802	1,0790	1,0797	
	4	1,0800	1,0784	1,0790	
	5	1,0810	1,0800	1,0804	
	Medias.	1,0807	1,0791	1,0797	1,0798
tílico i.					
	1	0,3484	0,3494	0,3489	
	2	0,3489	0,3491	0,3488	
	3	0,3486	0,3484	0,3491	
	4	0,3491	0,3489	0,3493	
	5	0,3487	0,3492	0,3490	
	Medias.	0,3487	0,3490	0,3490	0,3489
'atílico.					
	1	0,2892	0,2893	0,2897	
	2	0,2890	0,2898	0,2895	
	3	0,2895	0,2896	0,2894	
	4	0,2893	0,2895	0,2892	
	5	0,2896	0,2892	0,2898	
	Medias.	0,2893	0,2895	0,2895	0,2894
	BROMURO DE PROPIONILO A 15° C.				
tílico.					
	1	0,9906	0,9894	0,9906	
	2	0,9912	0,9890	0,9918	
	3	0,9898	0,9903	0,9909	
	4	0,9907	0,9897	0,9912	
	5	0,9903	0,9895	0,9915	
	Medias.	0,9905	0,9896	0,9912	0,9904
ílico.					
	1	0,9581	0,9592	0,9587	
	2	0,9574	0,9597	0,9583	
	3	0,9583	0,9601	0,9586	
	4	0,9577	0,9595	0,9590	
	5	0,9585	0,9587	0,9595	
	Medias.	0,9580	0,9594	0,9588	0,9587

Alcohol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Medi.
Propílico.	1	0,7793	0,7796	0,7799	
	2	0,7798	0,7786	0,7800	
	3	0,7787	0,7793	0,7794	
	4	0,7783	0,7802	0,7805	
	5	0,7790	0,7790	0,7803	
	Medias.	0,7790	0,7793	0,7800	0,779
Propílico i.					
	1	0,4492	0,4487	0,4483	
	2	0,4485	0,4493	0,4488	
	3	0,4491	0,4489	0,4492	
	4	0,4489	0,4482	0,4490	
	5	0,4494	0,4485	0,4486	
	Medias.	0,4490	0,4487	0,4488	0,448
Butílico.					
	1	1,0214	1,0192	1,0202	
	2	1,0208	1,0186	1,0197	
	3	1,0202	1,0203	1,0204	
	4	1,0216	1,0191	1,0208	
	5	1,0211	1,0197	1,0190	
	Medias.	1,0210	1,0194	1,0200	1,020
Butílico i.					
	1	0,3250	0,3254	0,3255	
	2	0,3255	0,3248	0,3254	
	3	0,3248	0,3252	0,3257	
	4	0,3251	0,3252	0,3254	
	5	0,3252	0,3251	0,3250	
	Medias.	0,3251	0,3252	0,3254	0,325
Pentílico.					
	1	0,2733	0,2735	0,2731	
	2	0,2735	0,2738	0,2734	
	3	0,2730	0,2736	0,2733	
	4	0,2732	0,2734	0,2736	
	5	0,2736	0,2731	0,2733	
	Medias.	0,2733	0,2735	0,2733	0,273

BROMURO DE PROPIONILO A 28° C.

Metílico.					
	1	0,9404	0,9413	0,9392	
	2	0,9401	0,9410	0,9406	
	3	0,9410	0,9418	0,9395	
	4	0,9395	0,9415	0,9398	
	5	0,9406	0,9405	0,9401	
	Medias.	0,9403	0,9412	0,9398	0,9404

Alcohol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Medio
ico.	1	0,9114	0,9107	0,9099	
	2	0,9106	0,9097	0,9090	
	3	0,9103	0,9105	0,9096	
	4	0,9116	0,9092	0,9106	
	5	0,9114	0,9101	0,9101	
	Medias.	0,9110	0,9100	0,9098	0,9103
pílico					
	1	0,7407	0,7396	0,7404	
	2	0,7404	0,7403	0,7399	
	3	0,7409	0,7392	0,7396	
	4	0,7399	0,7390	0,7409	
	5	0,7412	0,7395	0,7406	
	Medias.	0,7406	0,7395	0,7403	0,7401
pílico i.					
	1	0,4255	0,4260	0,4266	
	2	0,4261	0,4257	0,4264	
	3	0,4258	0,4263	0,4266	
	4	0,4264	0,4259	0,4260	
	5	0,4257	0,4267	0,4262	
	Medias.	0,4259	0,4261	0,4264	0,4261
tílico.					
	1	0,9681	0,9694	0,9690	
	2	0,9673	0,9689	0,9696	
	3	0,9678	0,9690	0,9682	
	4	0,9683	0,9692	0,9686	
	5	0,9676	0,9698	0,9692	
	Medias.	0,9678	0,9692	0,9689	0,9686
ítílico i.					
	1	0,3088	0,3090	0,3086	
	2	0,3091	0,3084	0,3093	
	3	0,3089	0,3087	0,3084	
	4	0,3093	0,3085	0,3090	
	5	0,3092	0,3088	0,3088	
	Medias.	0,3090	0,3087	0,3088	0,3088
ntílico.					
	1	0,2596	0,2594	0,2593	
	2	0,2593	0,2597	0,2596	
	3	0,2595	0,2600	0,2596	
	4	0,2593	0,2598	0,2594	
	5	0,2599	0,2595	0,2597	
	Medias.	0,2595	0,2597	0,2595	0,2596

Alcohol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Me
		BROMURO DE BUTIRILO A 2° C.			
Metílico.					
	1	1,1069	1,1058	1,1061	
	2	1,1073	1,1064	1,1075	
	3	1,1064	1,1052	1,1064	
	4	1,1068	1,1047	1,1056	
	5	1,1077	1,1056	1,1071	
	Medias.	1,1070	1,1055	1,1065	1,1
Etílico.					
	1	1,0685	1,0697	1,0709	
	2	1,0694	1,0691	1,0701	
	3	1,0691	1,0714	1,0712	
	4	1,0699	1,0701	1,0717	
	5	1,0688	1,0706	1,0708	
	Medias.	1,0693	1,0702	1,0709	1,07
Propílico.					
	1	0,8711	0,8691	0,8689	
	2	0,8709	0,8687	0,8698	
	3	0,8700	0,8698	0,8701	
	4	0,8713	0,8702	0,8705	
	5	0,8706	0,8694	0,8693	
	Medias.	0,8708	0,8694	0,8697	0,87
Propílico i.					
	1	0,5018	0,5013	0,5010	
	2	0,5021	0,5006	0,5015	
	3	0,5011	0,5008	0,5018	
	4	0,5015	0,5011	0,5021	
	5	0,5019	0,5015	0,5016	
	Medias.	0,5017	0,5010	0,5016	0,50
Butílico.					
	1	1,1383	1,1399	1,1376	
	2	1,1381	1,1394	1,1386	
	3	1,1373	1,1402	1,1381	
	4	1,1378	1,1388	1,1390	
	5	1,1386	1,1397	1,1383	
	Medias.	1,1380	1,1396	1,1383	1,13
Butílico i.					
	1	0,3636	0,3628	0,3635	
	2	0,3635	0,3633	0,3630	
	3	0,3631	0,3635	0,3636	
	4	0,3638	0,3630	0,3634	
	5	0,3632	0,3631	0,3638	
	Medias.	0,3634	0,3631	0,3635	0,363

...hol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Media
...lico.	1	0,3050	0,3055	0,3053	
	2	0,3054	0,3049	0,3050	
	3	0,3052	0,3053	0,3054	
	4	0,3047	0,3056	0,3054	
	5	0,3049	0,3052	0,3047	
	Medias.	0,3050	0,3053	0,3052	0,3052
		BROMURO DE BUTIRILO A 15° C.			
...rico.					
	1	1,0442	1,0437	1,0447	
	2	1,0457	1,0440	1,0459	
	3	1,0436	1,0428	1,0454	
	4	1,0452	1,0444	1,0440	
	5	1,0449	1,0433	1,0451	
	Medias.	1,0447	1,0436	1,0450	1,0444
...ílo.					
	1	1,0099	1,0110	1,0116	
	2	1,0109	1,0098	1,0125	
	3	1,0095	1,0113	1,0104	
	4	1,0114	1,0118	1,0121	
	5	1,0105	1,0122	1,0111	
	Medias.	1.0104	1.0112	1,0115	1,0110
...ílico.					
	1	0,8227	0,8215	0,8220	
	2	0,8214	0,8221	0,8225	
	3	0,8217	0,8211	0,8231	
	4	0,8223	0,8207	0,8217	
	5	0,8220	0,8218	0,8227	
	Medias.	0,8220	0,8214	0,8224	0,8219
...ílico i.					
	1	0,4726	0,4730	0,4734	
	2	0,4728	0,4736	0,4731	
	3	0,4732	0,4733	0,4728	
	4	0,4729	0,4739	0,4739	
	5	0,4725	0,4738	0,4735	
	Medias.	0,4728	0,4735	0,4733	0,4732
...lico.					
	1	1,0752	1,0767	1,0751	
	2	1,0746	1,0764	1,0760	
	3	1,0759	1,0754	1,0769	
	4	1,0741	1,0760	1,0764	
	5	1,0748	1,0772	1,0758	
	Medias.	1,0749	1,0763	1,0760	1,0757

Alcohol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	M.
Butílico i.	1	0,3430	0,3427	0,3425	
	2	0,3425	0,3431	0,3429	
	3	0,3428	0,3435	0,3426	
	4	0,3435	0,3432	0,3430	
	5	0,3428	0,3434	0,3429	
	Medias.	0,3429	0,3432	0,3428	0,
Pentílico.					
	1	0,2879	0,2883	0,2881	
	2	0,2888	0,2882	0,2886	
	3	0,2884	0,2879	0,2883	
	4	0,2881	0,2887	0,2884	
	5	0,2883	0,2880	0,2887	
	Medias.	0,2882	0,2882	0,2884	0,2
		BROMURO DE BUTIRILO A 28° C.			
Metílico.					
	1	0,9926	0,9909	0,9915	
	2	0,9921	0,9914	0,9923	
	3	0,9916	0,9912	0,9917	
	4	0,9929	0,9906	0,9912	
	5	0,9920	0,9921	0,9907	
	Medias.	0,9922	0,9912	0,9915	0,9
Etílico.					
	1	0,9605	0,9597	0,9602	
	2	0,9608	0,9592	0,9598	
	3	0,9613	0,9587	0,9593	
	4	0,9601	0,9595	0,9607	
	5	0,9609	0,9600	0,9587	
	Medias.	0,9607	0,9594	0,9597	0,9
Propílico.					
	1	0,7811	0,7816	0,7796	
	2	0,7805	0,7808	0,7813	
	3	0,7816	0,7806	0,7802	
	4	0,7798	0,7813	0,7805	
	5	0,7814	0,7812	0,7799	
	Medias.	0,7809	0,7811	0,7803	0,78
Propílico i.					
	1	0,4489	0,4491	0,4496	
	2	0,4486	0,4494	0,4499	
	3	0,4491	0,4498	0,4495	
	4	0,4495	0,4496	0,4493	
	5	0,4490	0,4492	0,4498	
	Medias.	0,4490	0,4494	0,4496	0,44

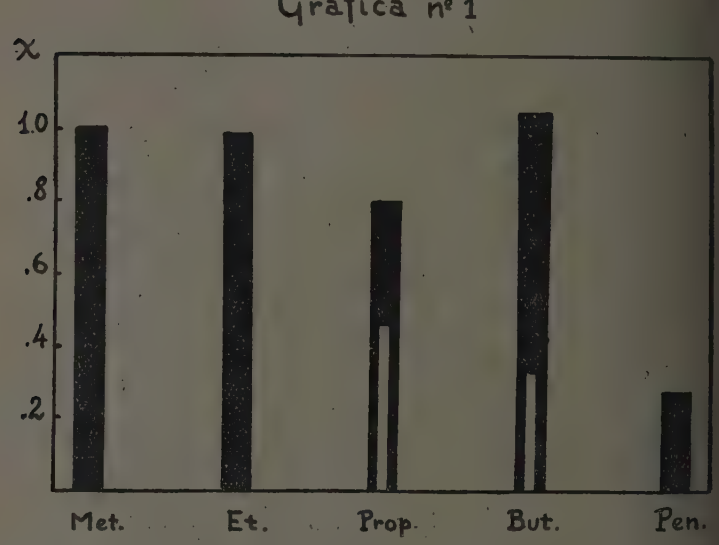
...hol	Sol. núm.	Benceno	Tolueno	Xileno	Media
...tico.	1	1,0204	1,0219	1,0212	
	2	1,0198	1,0228	1,0206	
	3	1,0208	1,0222	1,0216	
	4	1,0215	1,0209	1,0224	
	5	1,0207	1,0214	1,0219	
	Medias.	1,0206	1,0218	1,0215	1,0213
...tico i.					
	1	0,3254	0,3258	0,3253	
	2	0,3251	0,3260	0,3257	
	3	0,3256	0,3252	0,3260	
	4	0,3257	0,3255	0,3258	
	5	0,3253	0,3257	0,3255	
	Medias.	0,3254	0,3256	0,3257	0,3256
...ílico					
	1	0,2733	0,2741	0,2737	
	2	0,2738	0,2733	0,2739	
	3	0,2735	0,2739	0,2741	
	4	0,2737	0,2736	0,2740	
	5	0,2741	0,2737	0,2734	
	Medias.	0,2737	0,2737	0,2738	0,2737

CUADRO RESUMEN

...p.	Metílico	Etílico	Propílico	i. Propílico	Butílico	i. Butílico	i. Pentílico
			BROMURO DE ACETILO				
...°	1,0190	0,9869	0,8023	0,4622	1,0500	0,3350	0,2807
...°	0,9632	0,9323	0,7580	0,4364	0,9920	0,3163	0,2658
...°	0,9145	0,8853	0,7197	0,4144	0,9419	0,3003	0,2524
			BROMURO DE PROPIONILO				
...°	1.0492	1.0148	0,8250	0,4750	1,0798	0,3489	0,2894
...°	0,9904	0,9587	0,7794	0,4488	1,0201	0,3252	0,2734
...°	0,9404	0,9103	0,7401	0,4261	0,9886	0,3088	0,2596
			BROMURO DE BUTIRILO				
...°	1,1063	1,0701	0,8700	0,5014	1,1386	0,3633	0,3052
...°	1,0444	1,0110	0,8219	0,4732	1,0757	0,3430	0,2883
...°	0,9916	0,9599	0,7804	0,4493	1,0213	0,3256	0,2737

DISCUSION

El cuadro-resumen que antecede muestra las mismas características y r laridades que su análogo correspondiente a los cloruros de ácidos. Se ve e que la velocidad de hidrólisis de los bromuros de ácidos estudiados es mismo orden de magnitud que la de alcohólisis. Se comprueba, pues, nue mente que la velocidad es una propiedad específica del grupo —COX (4). variación máxima de χ encontrada es desde 1,1386—para el bromuro de b rilo con el alcohol butílico normal a 2° C.—hasta 0,2524—para el bromuro acetilo con el alcohol pentílico a 28° C. A las reacciones análogas, a igua



temperaturas, en los cloruros, corresponden también el mayor y menor va de χ, si bien el margen de variación es distinto (*).

Como en los cloruros de ácidos, en los bromuros puede observarse que, pa un mismo halogenuro y a la misma temperatura, la velocidad reducida χ hace tanto más pequeña cuanto mayor es el peso molecular del alcohol, c excepción del alcohol butílico normal. Para un mismo peso molecular, χ menor en el alcohol secundario. Esta variación puede verse claramente en gráfica n.º 1, que se refiere al bromuro de acetilo a 2° C. (Las gráficas q pueden construirse para los otros dos bromuros con los datos experimenta son análogas a ésta.)

La velocidad reducida χ, a la misma temperatura y para un mismo

(*) Cloruro de butirilo y alcohol butílico a 2° C., $\chi = 2{,}279$.
Cloruro de acetilo y alcohol pentílico a 28° C., $\chi = 0{,}242$.

...ol, se hace tanto mayor cuanto mayor es el peso molecular del bromuro ...ácido empleado. esta variación, sin embargo, no es de la misma magni... en la serie de los cloruros que en la de los bromuros, ya sea por cociente ...or diferencia. Para demostrar esta afirmación pueden calcularse las re...iones, para un mismo alcohol, a la misma temperatura, de los valores ... χ con el correspondiente al halogenuro, primero de su serie. Llamando β ...stas relaciones tendremos:

$$\beta = -\frac{\chi}{\chi_{ClAc}} \quad , \quad \beta = -\frac{\chi}{\chi_{BrAc}}$$

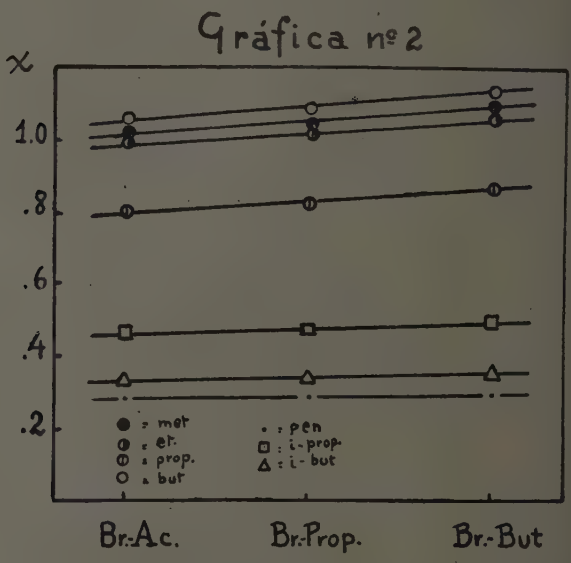
...ra los cloruros y bromuros, respectivamente. Estas relaciones son, a su vez, ...ecidades reducidas de alcohólisis e hidrólisis simultáneas para un mismo ...ohol, tomando como unidad la del cloruro o el bromuro de acetilo.

También pueden calcularse las diferencias $\chi - \chi_{ClAc}$ y $\chi - \chi_{BrAc}$.

Como ejemplo, daremos a continuación, en cuadros comparativos para ...oruros y bromuros de ácidos, algunos de los valores de β y $\chi - \chi_{XAc}$.

Halogenuro	β	$\chi - \chi_{ClAc}$	Halogenuro	β	$\chi - \chi_{BrAc}$
ALCOHOL METILICO A 2° C.					
...oruro de acetilo	1	0	Bromuro de acetilo ...	1	0
» de propionilo.	1,499	0,489	» de propionilo.	1,030	0,0302
» de butirilo ...	2,250	1,224	» de butirilo ...	1,086	0,0873
ALCOHOL METILICO A 15° C.					
loruro de acetilo ...	1	0	Bromuro de acetilo	1	0
» de propionilo.	1,498	0,462	» de propionilo.	1,028	0,0272
» de butirilo ...	2,249	1,156	» de butirilo ...	1,082	0,0812
ALCOHOL METILICO A 28° C.					
...loruro de acetilo ...	1	0	Bromuro de acetilo ...	1	0
» de propionilo.	1,500	0,440	» de propionilo.	1,028	0,0259
» de butirilo ...	2,246	1,097	» de butirilo ...	1,084	0,0771
ALCOHOL PENTILICO A 2° C.					
...loruro de acetilo ...	1	0	Bromuro de acetilo ...	1	0
» de propionilo.	1,501	0,135	» de propionilo.	1,030	0,0087
» de butirilo ...	2,274	0,344	» de butirilo ...	1,088	0,0245

Se observa en estos cuadros—y así ocurre en los demás que no se pub
can—que las relaciones por cociente permanecen prácticamente las mism
en la serie de los cloruros de una parte y en la de los bromuros de otra,
cambiar el alcohol. Es decir, que es como si en este cociente se eliminara
influencia de los factores cinéticos debido a los alcoholes, para hacer resalt
los debidos a los halogenuros. Se ve que estas series son distintas al comp
rar cloruros con bromuros. En estos últimos, la influencia de un nue
$-CH_2-$ influye en menor proporción que en los cloruros. En otra form
en los bromuros es más decisiva la influencia del grupo —COBr, que s
descompone, que la del análogo de los cloruros. Las comparaciones por dif



rencia no nos proporcionan dato alguno que creamos interesante, ya que su
crecimiento con el peso molecular del halogenuro no presenta la regularidad
que los cocientes. Este crecimiento de β con el peso molecular del bromur
de ácido, a igualdad de las demás circunstancias, puede explicarse de la
misma forma que en los cloruros (2). En el trabajo citado sobre hidrólisis
de bromuros de ácidos de Velasco y Borbolla (3), se demuestra que la velocidad
de hidrólisis de los bromuros de ácidos van reduciéndose a la mitad, aproxi-
madamente, al aumentar la magnitud molecular en un grupo metileno. Como
es lógico suponer que también la alcohólisis se hace más lenta en este caso,
debemos admitir un decrecimiento simultáneo de las velocidades de hidrólisis
y alcohólisis, con predominio del decrecimiento de aquélla. La gráfica n.º 2
muestra las variaciones de χ con la magnitud molecular del bromuro de
ácido para los diferentes alcoholes a 2º C.

Los valores de ξ que pueden calcular en este trabajo, a partir de los de χ

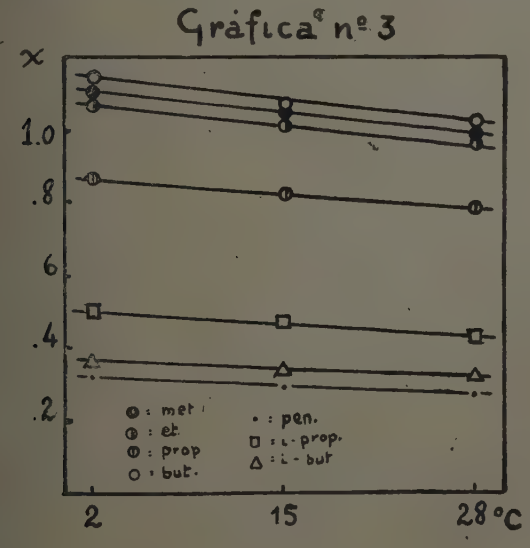
totalmente análogos a los calculados con los cloruros, como demuestra el ro siguiente:

VALORES DE ξ PARA EL BROMURO DE ACETILO

Tmp.	Metílico	Etílico	Propílico	i. Propílico	Butílico	i. Butílico	Pentílico
2°	1	0,9684	0,7873	0,4535	1,0304	0,3287	0,2754
5°	1	0,9679	0,7869	0,4530	1,0298	0,3283	0,2759
8°	1	0,9680	0,7869	0,4531	1,0299	0,3283	0,2760

Este cuadro y sus análogos para los bromuros de propionilo y butirilo, no publicamos, nos muestran el grado el coincidencia de los valores de ξ cada alcohol al cambiar el bromuro de ácido y la temperatura. Las dispancias son inferiores al error experimental. Se comprueba que los valo- de ξ dependen exclusivamente de la naturaleza de los alcoholes y no del logenuro empleado, además de ser independientes de la temperatura. Como la parte teórica se supuso al calcular los valores de ξ que el valor de la stante k_1 de hidrólisis de cada hologenuro es independiente del alcohol sente en la reacción simultánea, esta independencia del valor de ξ con el muro de ácido empleado demuestra, como en los cloruros, la validez de uella suposición.

Las variaciones de χ con la temperatura son aproximadamente lineales, en sentido de aumentar el valor de χ al disminuir la temperatura, como puede rse en la siguiente gráfica, referida al bromuro de butirilo:



Los rendimientos energéticos disminuyen al crecer la temperatura, y e disminución es tanto menor cuanto mayor es el peso molecular del alcol

Pueden, por tanto, enunciarse las siguientes conclusiones, que resumen presente trabajo.

CONCLUSIONES

1.ª Se pueden estudiar las velocidades de hidrólisis y alcoh lisis simultáneas de los bromuros de acetilo, propionilo y butiri desde el mismo punto de vista teórico, siguiendo idéntica técni experimental y aplicando el mismo criterio en la interpretación los resultados que en los cloruros de ácidos correspondientes.

2.ª Con los alcoholes metílico, etílico, propílico, i-propílico, b tílico, i-butílico y pentílico a las temperaturas de 2°, 15° y 28° C., l velocidades de hidrólisis y alcohólisis son del mismo orden de mag nitud. La variación máxima de magnitud es inferior a la rel ción 10/1.

3.ª Las velocidades reducidas de alcohólisis e hidrólisis simu táneas de los bromuros de acetilo, propionilo y butirilo aumenta con el peso molecular, para un mismo alcohol y la misma temp ratura. Este resultado, unido a los valores numéricos encontrado por otros investigadores para las velocidades de hidrólisis de lo bromuros de ácidos, demuestra que el decrecimiento de las velo cidades de alcohólisis e hidrólisis, al aumentar el peso molecula del bromuro de ácido empleado, es simultáneo; pero que este de crecimiento es más rápido en la hidrólisis.

4.ª Para un mismo bromuro de ácido y el mismo alcohol, l velocidad reducida disminuye al aumentar la temperatura de form aproximadamente lineal.

5.ª A temperatura constante, para un mismo bromuro de ác do, la velocidad reducida disminuye al aumentar el peso molecu lar del alcohol y se hace menor del alcohol normal al iso. Se ex ceptúa el alcohol n-butílico.

6.ª Tomando como unidad la de metanólisis, las velocidade reducidas de alcohólisis, para un mismo bromuro de ácido, de pende de la reactividad del alcohol y son independiente de la tem peratura. Esta reactividad es tanto menor cuanto mayor es el pes molecular del alcohol, con la excepción del alcohol n-butílico.

7.ª Para un determinado bromuro de ácido, la velocidad d hidrólisis es independiente del alcohol que esté presente en la re acción.

8.ª Los valores encontrados para la velocidad reducida de alcohólisis e hidrólisis simultáneas son independientes del disolvente utilizado para el bromuro de ácido, de la concentración del mismo, de la velocidad con que se añada y de la concentración de las soluciones hidroalcohólicas. Todo ello dentro de los límites que señala el cálculo de errores y el método experimental seguido.

9.ª Las conclusiones anteriores demuestran que no son de tener valores falsos de la velocidad reducida, por influencia de fenómenos de difusión o de asociación previa del bromuro en el disolvente.

10. Las velocidades reducidas de alcohólisis e hidrólisis simultáneas, tomando como unidad la correspondiente al primer halogenuro de la serie, son invariables al pasar de un alcohol a otro y permanecen independientes con la temperatura. Es decir, para un mismo alcohol la reactividad depende del halogenuro de ácido, y al cambiar el alcohol la reactividad relativa entre los halogenuros sigue siendo la misma.

11. La velocidad reducida está menos influenciada en los bromuros que en los cloruros de ácidos, al aumentar la magnitud molecular del halogenuro en un grupo metileno.

Laboratorio de Química Física.

Instituto "A. de Gregorio Rocasolano".

Universidad de Sevilla.

BIBLIOGRAFIA

1) J. Oliver Ruiz y J. Rodríguez Velasco: estos Anales, XL, 532 (1944).
2) J. Oliver Ruiz y J. A. Galbis Muñoz: estos Anales, XLVIII, 1.107 (1947).
3) J. R. Velasco y J. M. R. de la Borbolla: estos Anales, XXXIX, 31 (1941).
4) J. R. Velasco: estos Anales, XXXVII, 254 (1941).

34. SOBRE LA SUSTITUCION DEL VOCABLO «METALOIDE» PO OTRO MAS PROPIO, *por* D. García Martín.

SUMMARY

A proposal is made for the substitution in Spanish of the word «metaloid by «ametal», instead of the word «nometal» which is a literal translation the German word «nichtmetall», and restricting the use of the word «metaloid for the generic designation of those elements which have, at the same tim characteristic metallic and nonmetallic properties. The corresponding adje tives for these nouns would be «metalico», «metaloidico» and «ametalico».

Una de las clasificaciones sistemáticas de los elementos más co nocida, probablemente la primera, es la que los divide en dos gru pos: *metales,* en que están comprendidos la mayor parte de lo elementos conocidos, los cuales presentan, en mayor o menor gra do, las propiedades características del estado metálico; y *metaloi des,* elementos que están situados en el ángulo superior derech de la tabla periódica larga, cuyas propiedades *se oponen, por com pleto,* al menos en los más típicos, a las de los primeros. El voca blo *metaloide* deriva de *metal* y el subfijo griego εἶδος (forma), q decir, significa, etimológicamente, *forma* o *aspecto de metal.* Po este motivo, hace bastante años, fué propuesta, y aceptada por l mayoría de los autores como más propia, la palabra *nichtmetall* traducida al español, primero, por *no metal,* y posteriormente uniendo ambos vocablos por un guión (*no-metal*), queriendo for mar una sola palabra por yuxtaposición del adverbio *no* y el nom bre sustantivo *metal.* En castellano, solamente hay tres vocablo compuestos del adverbio *no*: uno, por yuxtaposición al *adverbi nada* (*nonada,* poco o muy poco); el segundo, por yuxtaposició al adjetivo *nato* (*nonato,* no nacido de manera natural); y el ter cero, por yuxtaposición a un pronombre y a un verbo (*nomeolvi des,* nombre de una flor). Es decir, no se da ningún caso en qu el adverbio citado forme un vocablo por yuxtaposición a un sus tantivo. Sin embargo, es muy frecuente la derivación de palabra anteponiendo el prefijo griego *a* (ἀ, sin), que denota *privación* negación, *e. g.,* ateísmo, acromático, etc. Teniendo esto en cuenta

ns parece más correcto el vocablo *ametal* para designar, genéri-
mente, los elementos desprovistos de las propiedades caracterís-
as del estado metálico, que la palabra *nometal*; y, por ello, *pro-
tnemos sea sustituída*, en español, *la clásica denominación «me-
l'oide» por «ametal»*.

Al observar la tabla periódica larga, como es bien sabido, salta
la vista lo difícil que resulta trazar una línea divisoria rígida,
mo sucede en la mayor parte de los sistemas, que separe los *me-
les* de los *ametales*, debido a la variación gradual de las propie-
des de los elementos, al pasar de unos a otros. Algunos ameta-
s, entre los cuales destacan el arsénico, antimonio y teluro, pre-
ntan, no obstante, algunas propiedades por las cuales se los po-
ía incluir entre los metales, si hiciéramos exclusión de las de-
ás: reflejan la luz; son buenos conductores del calor y de la
ectricidad; la resistencia eléctrica aumenta por elevación de la
mperatura; y su peso específico es alto. Y la mayor parte de los
etales son más volátiles que los ametales carbono, boro y silicio;
el carbono grafítico es buen conductor de la electricidad y del
lor. El mismo fósforo negro posee propiedades metálicas, y mues-
a conductividad metálica. Para obviar este inconveniente en la
sificación, que nos ocupa, la cual ofrece gran interés didáctico,
ha sido modificada separando e intercalando este grupo de elemen-
s híbridos: que poseen, al mismo tiempo, propiedades caracte-
sticas de los dos grupos opuestos. Para designarlos se han pro-
uesto los nombres siguientes: *semimetales, metaloides* y *miem-
ros de transición* (Uebergangsglieder). Esta última denominación
ebe ser desechada por prestarse a confusión con los «elementos
e transición», esto es, la llamada *serie de transición* de los me-
les, que ocupan la parte central de la tabla periódica larga. El
ocablo *semimetal* se ha formado yuxtaponiendo el prefijo latino
mi (medio, mitad), que en sentido recto, según el *Diccionario de
Lengua*, significa *medio, e. g.*, semicírculo, semicilindro, etc.:
ero a veces equivale a *casi*, como en semitransparente. Con esta
gunda significación, menos propia que la primera, puede ser ad-
itida la palabra semimetal para designar a cada uno de los ele-
entos en cuestión. Sin embargo, creemos debe ser usado, prefe-
ntemente, el término *metaloide*, palabra consagrada por el uso,
ue, por lo mismo y porque es más eufónica y, a nuestro juicio,
ás apropiada, debe conservarse con esta nueva significación.

Los elementos se clasificarían, pues, en los tres grupos, con l siguientes denominaciones: *metales, metaloides* y *ametales*. L corresponderían, respctivamente, los adjetivos: *metálico, metal dico* (o metaloideo) y *ametálico*.

Cátedra de Química Experimental.

Facultad de Ciencias.

Madrid, marzo de 1948.

SOBRE DETERMINACIONES COLORIMETRICAS SIN EXTRACCION PREVIA. NOTA II: DETERMINACION DEL VANADIO MEDIANTE LA OXINA, *por* F. Buscarons Ubeda y J. L. Marín Malumbres

SUMMARY

In continuing their search for new methods of colorimetric determinations ...ere a previous extraction with a sonvent is not necessary, the authours ...e studied the colorimetric reaction of vanadium which takes place, with ... formation of a complex, when the former reacts with oxine. and which ...il now was carried out extracting the above mentioned complex with a ...ent not miscible with water.

A new process is described in which ethanol, or the monoesters of ethylene-...col may be used and with which the quantitative determination of vana-...m, without any previous extraction and with a limit of sensibility of ...γ and a solubility limit of 1/10.000.000 is possible.

Siguiendo nuestros trabajos en busca de métodos que permitan ...rificar sin necesidad de una extracción previa aquellas colorime-...as en las que intervenga un compuesto coloreado cuya coloración ... ponga de manifiesto al disolverlo en un disolvente orgánico, ...mos procedido a estudiar con dicho fin las reacciones en que in-...viene la oxina y en primer lugar la determinación del vanadio ...n este reactivo, la cual, realizada hasta el presente con extrac-...ón, ofrece los inconvenientes o desventajas inherentes a este pro-...so.

Apoyados en el mismo fundamento expuesto en la precedente ...ota I, relativa a la determinación colorimétrica del cobalto, pu-...licado en estos Anales (4), hemos ensayado la misma serie de di-...lventes dentro de los que presentan una polaridad tal que, sien-...o solubles en el líquido acuoso en que se verifica la reacción, sean ...paces de disolver el compuesto coloreado formado; en este caso, ... complejo vanadio-oxina.

La formación de éste fué estudiada por R. Montequi y M. Ga-...go (1), proponiéndola como reacción para el reconocimiento cua-...ativo del vanadio, indicando la coloración rojo-violácea que co-...unica al cloroformo y señalando la posibilidad de su empleo ...on fines cuantitativos.

Posteriormente, J. M. Bach y R. A. Trelles (2) han modificado ...ste método en lo referente a la extracción del complejo oxina-va-...adio, sustituyendo el cloroformo por alcohol amílico, al cual co-...unica dicho complejo una coloración rojo-clara utilizada para la

colorimetría por ellos propuesta. N. L. Allport (3) describe co mismo fin un método análogo al de Bach y Trelles, del cual se ferencia únicamente en las condiciones de acidez en que debe rificarse la reacción.

Y por último, F. J. Bermejo (5) estudia también las condi nes óptimas para realizar el procedimiento de los dichos Bac Trelles a la determinación del vanadio en el reino animal.

Al estudiar los procedimientos antes citados se ve que en los resultados obtenidos siguiendo la técnica de Montequi y llego y los que se obtienen según la de Bach y Trelles, existe notable diferencia: en la primera, la capa clorofórmica disuelve precipitado de V-oxina, dando una coloración rojovinosa, mi tras que en la segunda el alcohol amílico se colorea de rojo-cla Pero si en el primer caso permanecen en contacto durante alg tiempo la capa acuosa y la clorofórmica, la coloración rojo-v lácea de ésta sufre alteraciones en su naturaleza e intensidad (M tequi, *loc. cit.*), que llegan a determinar su transformación en ro clara, igual a la que se obtiene empleando el alcohol amílico; a raciones y cambio que no tienen lugar si la capa clorofórmica separa de la acuosa una vez practicada la reacción (5).

Como el estudio de este diferente comportamiento según disolventes podía sernos de utilidad en nuestra busca de un mé do sin extracción, nos hemos ocupado de él.

Para ello hemos realizado ensayos con tres grupos de disolv tes: *a*) no oxigenados; *b*) oxigenados con uno o varios grupos cohólicos; *c*) oxigenados sin grupo alcohólico.

Los resultados obtenidos son los indicados en el siguiente cu dro, y lo han sido siguiendo la técnica de formar primero el pre pitado y adicionar después el disolvente.

GRUPO A		GRUPO B		GRUPO C	
DISOLVENTE	COLORACION	DISOLVENTE	COLORACION	DISOLVENTE	COLORACION
Cloroformo	Rojo-violácea.	Alcohol amílico	Rojo clara.	Eter etílico	Nula.
Tetracloruro de carbono	Débil coloración gris con matiz violado.	» bencílico ...	» »	Acetona	»
Sulfuro de carbono.		» metílico ...	» »	Ester acetacético ..	Grisácea.
Benceno		» etílico	» »	Acetato de etilo ...	»
Tolueno		» isopropílico	» »	Acetato de butilo ..	»
Cloruro de metileno	Negra.	Glicerina	» »	Acetato de ciclohexilo	»
Tetracloroetano	Gris sucio.	«Etilglicol»	» »	Acido caprílico	»
Percloroetileno	Gris, algo rojiza	«Butilglicol»	» »	Lactato de etilo ...	Gris rojiza.
Tricloroetileno	Gris sucio.				

Se ve en los resultados obtenidos por nosotros que ning de los compuestos oxigenados del «grupo *c*», ni siquiera alg tan suficientemente polar como la acetona, da la coloración r clara, análoga a la del alcohol amílico, y, en cambio, ponen manifiesto que la dan uniformemente todos los compuestos grupo alcohólico, por lo que nos parece sería acertado supo que la formación de la coloración rojo-clara es debida a la ac exclusiva de los —OH alcohólicos sobre el compuesto oxina-V'

Visto en la serie de ensayos apuntados que para producir coloración es posible el uso de alcoholes miscibles en agua, hen procedido al estudio de los factores de posible influencia sobre reacción verificada con éstos como disolventes, de su compor miento con arreglo a la ley de Lambert-Beer y de las condicio que permitieran su aplicación para la determinación colorimétr del vanadio sin extracción previa.

Influencia de la acidez.—La acidez puede influir de dos n neras sobre el color final obtenido por tratamiento con un dis vente del precipitado de oxina-vanadio previamente formado; s influyendo en la formación de dicho precipitado, sea por acci directa sobre la velocidad de aparición, intensidad y estabilid de la coloración producida después del tratamiento de ésta con disolvente miscible.

De los ensayos realizados por nosotros resulta que el pH ó timo para la precipitación está comprendido entre 5,5 y 6,0. I soluciones fuertemente ácidas, la precipitación es prácticamen nula, mientras que en las alcalinas el precipitado es muy abu dante y de color negruzco, y tanto en unas como en otras la c loración no aparece al adicionar alcohol, o, a lo más, lo hace c intensidad muy débil y al cabo de algún tiempo.

Para un pH = 6,0-6,5, la coloración aparece rápidamente, mie tras que para un pH = 4,5 lo hace muy lentamente, y sólo al ca de unas doce horas se alcanza una intensidad igual a la obteni a pH = 6,0. Si, por el contrario, el medio no es ácido, el desarr llo de la coloración es mucho más lento que cuando lo es, tan que ni al cabo de doce horas se alcanza la coloración que da pH = 6,0; pero si se adiciona ácido acético diluído, tiene lug

(*) Actualmente estudiamos la aplicación de esta reacción al reconocimie to cualitativo de los alcoholes.

parición rápida de la coloración si la solución no es muy al-
na.

Entre los límites pH=4,5 y pH=7,0 la acidez actúa sobre la
cidad de aparición del color, pero no sobre su intensidad; la
ima coloración en el menor tiempo de desarrollo se produce
h pH=6,0-6,5, pero al cabo de una dieciséis horas se forma
precipitado pulverulento, al parecer cristalino, negro, brillan-
que se adhiere fuertemente al vidrio; ello hace que la inten-
d de la coloración disminuya notablemente, observándose,
más, un marcado viraje hacia el pardo.

La estabilidad máxima se logra cuando se trabaja con solucio-
de vanadato no muy concentradas, a un pH=5,5-6,0, y aun-
en estas condiciones sea un poco lenta la aparición del color,
iene, en cambio, una permanencia de éste en su intensidad du-
e unas treinta y seis horas. La estabilidad de las coloraciones
nidas a partir de soluciones de vanadato muy diluídas es muy
nde, pues permanecen invariables aun al cabo de quince días.

Influencia del alcohol.—La naturaleza del alcohol empleado no
uye sobre el color obtenido, pero sí sobre la velocidad de su
arrollo, de modo tal que ésta disminuye al aumentar el carácter
polar de aquél. Sin embargo, las diferencias no son muy gran-
e; las máximas, entre los disolventes que hemos ensayado, se
sentan en los disolventes de función mixta o polivalente, o sea,
los éteres del glicol etilénico y en la glicerina.

La cantidad de alcohol a adicionar tiene un límite bajo el cual
aparece. Este límite es el de solubilidad del precipitado de
na-vanadio en el líquido acuoso-alcohólico y es diferente según
alcohol, habiendo que emplear tanto más de éste cuanto mayor
su polaridad. En general, basta adicionar un volumen de al-
ol igual al del líquido acuoso.

DETERMINACION DEL pH OPTIMO

Se opera con 20 c. c. de una solución de V conteniendo 20 mgrs./litro de V en cada tubo

TUBO	pH	$[V-O_x]$ Precipitación	BUTILGLICOL Coloración Intensidad	BUTILGLICOL Coloración Velocidad desarrollo	BUTILGLICOL Coloración Estabilidad	ETANOL Coloración Intensidad	ETANOL Coloración Velocidad desarrollo	ETANOL Coloración Estabilidad	ISOPROPANOL Coloración Intensidad	ISOPROPANOL Coloración Velocidad desarrollo	ISOPROPANOL Coloración Estabilidad
1	1	Incompleta	Nula	Nula		Nula	Nula		Nula	Nula	
2	2		Débil			Débil			Débil		
3	2,5										
4	3		Media		Débil	Media		Débil	Media		Débil
5	3,5									Muy pequeña	
6	4			Muy pequeña			Muy pequeña				
7	4,5										
8	5								Máxima		
9	5,5	Optima	Máxima		Máxima	Máxima		Máxima			Máxima
10	6			Máxima			Máxima			Máxima	
11	6,5										
12	7										
13	7,5			Muy pequeña	Pequeña		Muy pequeña	Pequeña		Muy pequeña	Pequeña
14	8		Media			Media			Media		
15	9										

pH óptimo de
precipitaoión..... 5,6-6
máxima intensidad .. 4 - 7
» velocidad desar.º 6-6,5
» estabilidad 5,5-6

Si, una vez producida la coloración con etanol, se procede a ...ir más con éste, se produce una disminución de la intensidad ...aquélla, proporcional a la cantidad de alcohol adicionado; ...p si la dilución se realiza con agua, el color vira a pardo, ha...dose más intenso. Esto puede ser debido a la formación de ...l solución coloidal del complejo oxiquenolein vanádico primi..., o del formado con intervención del etanol (si es que existe ...compuesto); solución coloidal que se formaría al disminuir la ...lez o aumentar la polaridad del líquido resultante después de ...lilución. Como tanto en este caso como en el indicado precc...temente de las soluciones coloreadas concentradas que, al cabo ...algún tiempo, depositan un precipitado, éste es distinto del pri...ivo de oxina-vanadio, parece aceptable la suposición hecha por ...mejo (5) de que la formación de la coloración no es debida a ...simple fenómeno de disolución.)

En los cuadros adjuntos se dan los resultados obtenidos con ... disolventes ensayados.

DETERMINACION DE LA CANTIDAD DISOLVENTE A AÑADIR

BUTILGLICOL

...o	V (mgrs.)	Volumen solución acuosa c. c.	Disolvente c. c.	Volumen total c. c.	Observaciones
	0,5	9,0	1,0	10,0	(1) Insolubilidad parcial de [V—Ox]
	»	8,5	1,5	»	» » » »
	»	8,0	2,0	»	» » » »
	»	7,5	2,5	»	» » » »
	»	7,0	3,0	»	Coloración poco estable (precipita).
	»	6,5	3,5	»	» desarrollo lento (estable).
	»	6,0	4,0	»	» » rápido muy estable.
	»	5,5	4,5	»	» » » » »
	»	5,0	5,0	»	» » » » »

$$\text{Relación óptima} \frac{\text{Volumen sol. acuosa}}{\text{Volumen butilglicol}} = \frac{3}{2}$$

METANOL

Tubo	V (mgrs.)	Volumen solución acuosa c. c.	Disolvente c. c.	Volumen total c. c.	Observaciones
1	0,5	9,0	1,0	10,0	(1) Insolubilidad parcial de [V—
2	»	8,0	2,0	»	» » » »
3	»	7,0	3,0	»	» » » »
4	»	6,5	3,5	»	» » » »
5	»	6,0	4,0	»	Coloración poco estable (precipita).
6	»	5,5	4,5	»	» » » »
7	»	5,0	5,0	»	Coloración desarrollo rápido muy table
8	»	4,5	5,5	»	» » » »
9	»	4,0	6,0	»	» » » »

$$\text{Relación óptima} \frac{\text{Volumen metanol}}{\text{Volumen sol. acuosa}} = 1$$

ETANOL

1	0,5	9,0	1,0	10,0	(1) Insolubilidad parcial de [V—O
2	»	8,0	2,0	»	» » » »
3	»	7,0	3,0	»	» » » »
4	»	6,5	3,5	»	» » » »
5	»	6,0	4,0	»	Coloración muy poco estable (precipi
6	»	5,5	4,5	»	» » » »
7	»	5,0	5,0	»	» desarrollo rápido muy estal
8	»	4,5	5,5	»	» » » »
9	»	4,0	6,0	»	» » » »

$$\text{Relación óptima} \frac{\text{Volumen sol. acuosa}}{\text{Volumen etanol}} = 1$$

ISOPROPANOL

	V (mgrs.)	Volumen solución acuosa c. c.	Disolvente c. c.	Volumen total c. c.	Observaciones
1	0,5	9,0	1,0	10,0	(1) Insolubilidad parcial de [V—Ox]
2	»	8,0	2,0	»	» » » »
3	»	7,0	3,0	»	» » » »
4	»	6,5	3,5	»	» » » »
5	»	6,0	4,0	»	» » » »
6	»	5,5	4,5	»	Coloración muy poco estable (precipita)
7	»	5,0	5,0	»	» desarrollo rápido muy estable
8	»	4,5	5,5	»	» » » » »
9	»	4,0	6,0	»	» » » » »

$$\text{Relación óptima} \frac{\text{Volumen sol. acuosa}}{\text{Vol. isopropanol}} = 1$$

ETILGLICOL

1	0,5	9,0	1,0	10,0	(1) Insolubilidad parcial de [V—Ox]
2	»	8,0	2,0	»	» » » »
3	»	7,0	3,0	»	» » » »
4	»	6,5	3,5	»	Coloración poco estable (precipita).
5	»	6,0	4,0	»	Coloración estable.
6	»	5,5	4,5	»	» » desarrollo más rápido.
7	»	5,0	5,0	»	» » » » »
8	»	4,5	5,5	»	» » » » »
9	»	4,0	6,0	»	» » » » »

$$\text{Relación óptima} \frac{\text{Volumen sol. acuosa}}{\text{Vol. etilglicol}} = \frac{11}{9} \simeq \frac{3}{2}$$

(1) Insolubilidad muy acentuada.

Resultado del precedente estudio ha sido el establecimiento la siguiente técnica operatoria:

Técnica de la determinación colorimétrica del vanadio sin tracción previa.—A la solución problema, neutra y fría, que c tiene el vanadato alcalino se adiciona 0,2 % de ácido acético g cial (nota 2) y se procede a la precitación completa del va dio con una solución de oxina al 2,5 % en ácido acético al 6 % precipitación completa que se reconoce por la clara floculaci del precipitado formado. A continuación se añade el alcohol las proporciones indicadas; después (nota 1), se agita para f vorecer su mezcla con el líquido problema, y finalmente, al cal de unos cinco minutos (nota 3), se procede a la comparació de la coloración así formada con la obtenida a partir de una s lución de vanadato alcalino de riqueza conocida y que ha sido tr tada en condiciones idénticas.

Nota 1.—Si el alcohol empleado es: metanol, etanol o isopropanol, se añ dirá de él igual volumen que el de la solución problema conteniendo ya precipitado de oxina-V; si se tratase de butilglicol o de etilglicol, se añadirá dos tercios del dicho volumen.

Nota 2.—Cuando se opera con cantidades pequeñas de líquido problem (inferiores a 10 c. c.), no es necesaria la adición previa de ácido acético, p diendo procederse a la precipitación directa del vanadio en la solución pr blema, empleando como reactivo una solución de oxina al 2,5 % en ácido ac tico al 10 %, procediendo a continuación tal como se ha indicado anterio mente.

Nota 3.—Cuando las soluciones de vanadato son muy diluídas, convie esperar de quince a veinte minutos antes de proceder a la determinación col rimétrica.

La determinación, realizada en las condiciones precedentemen te indicadas, es cuantitativa y sigue la ley de Lambert-Beer co precisión hasta el límite de su sensibilidad, que es de 0,4 γ, siend su límite de dilución de 1/10.000.000.

Los resultados obtenidos pueden verse en el adjunto cuadro

DETERMINACION CUANTITATIVA DE V

CANTIDAD DE V EN MGRS./LITRO		ERROR (mgrs./litro)
Presente	Encontrada (1)	
250,0	248,0	—2,0
166,6	166,2	—0,4
125,0	126,0	+1,0
100,0	101,0	+1,0
66,6	67,0	+0,4
50,0	50,7	+0,7
33,3	32,8	+0,5
20,0	20,1	+0,1
12,5	12,8	+0,3
8,33	8,40	+0,7
6,25	6,25	0,0
5,00	5,01	+0,01
4,00	4,00	0,00
3,33	3,32	+0,01
2,00	1,95	—0,05
1,25	1,24	—0,01
1,00	1,00	0,00
0,66	0,67	+0,01
0,50	0,51	+0,01
0,33	0,34	+0,01
0,20	0,210	+0,01
0,125	0,130	+0,05
0,100	0,105	+0,05

Valor medio 3 determinaciones.

CONCLUSIONES

Se da un procedimiento para la determinación colorimé
del vanadio mediante la formación del complejo vanadio-o
sin extracción previa de éste y utilizando para ello etanol o
noéteres del etilenglicol.

Mediante la técnica estudiada y descrita se puede determ
cuantitativamente el vanadio con un límite de sensibilidad de
y un límite de disolución de 1/10.000.000.

Nota.—Comprobada en principio la posibilidad de determinar mediant
misma técnica y reactivo el Cu, Fe, Ni, Co, Mn, W y Ti, se están estudi
las condiciones precisas en que se han de llevar a cabo dichas determin
nes, a la vez que se continúa la aplicación de esta técnica general (ya
puesta en nuestra Nota I, relativa a la colorimetría del cobalto) a otras
ciones de precipitación mediante reactivos orgánicos.

Instituto "Alonso Barba".

Sección de Química Analítica de la Universida
de Barcelona. Facultad de Ciencias.

BIBLIOGRAFIA

(1) R. Montequi y M. Gallego: *Anal. Soc. Esp. Fis. Quim.* (1934), 32,
(2) J. M. Bach y R. A. Trelles: *Anal. Asoc. Quim. Arg.* (1940), 28, 111
(3) N. L. Allport: «Colorimetric Analysis». Londres, 1945.
(4) F. Buscarons y J. Marín Malumbres: *Anal. Fis. Quim.* (1946), 415
(5) F. G. Bermejo: *Anal. Asoc. Esp. Fis. Quim.* (1946), 414, 1.075.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL PROBLEMA ANALITICO BRE LA SEPARACION DE NITRATOS Y NITRITOS. NOTA II: EVA VALORACION DE NITRITOS POR COLORIMETRIA INDIRECTA, *por* F. BURRIEL *y* R. SUÁREZ.

SUMMARY

A new method of nitrite assay, based on the formation of sulfocyanide during course of the reaction between the nitrite and thiourea, is proposed. The cyanide formed cannot be determined by Volhard's method, as the silver forms an stable complex with the excess of thiourea present, hence we have se use of the colorimetric method of assay, taking our readings on a colori-er equipped with a photoelectric cell.

Entre los agentes de descomposición de nitritos en el problema lítico de su separación de los nitratos, cuyo estudio sistemá- realizamos en notas sucesivas, destacamos en el presente tra- el empleo a tal fin de la tiourea, la cual, como veremos en uida, produce sulfocianuro en su reacción con los nitritos, re- ión en que nos basamos para dar un nuevo método de colori- ría indirecta para valorar el ión nitrito existente en la disolu- ión. La reacción se produce cuantitativamente, según el esquema iente:

$$NO'_2 + SC(NH_2)_2 \rightarrow 2H_2O + N_2 + SCN'$$

En la bibliografía a nuestro alcance no hemos encontrado nin- estudio cuantitativo basado en la descomposición de nitritos derivados de la urea, y sólo se hace mención a la reacción con iourea desde el punto de vista meramente cualitativo (1). Sin bargo, la valoración del sulfocianuro que resulta en la reac- ión nos ha dado un procedimiento bastante exacto para la deter- nación de la cantidad de nitritos a que equivale, lo que cons- ye el objeto de esta Nota II. Primeramente se intentó valorar sulfocianuro producido en la reacción por el clásico método vo- métrico de Volhard; pero los resultados obtenidos no eran bue- s, aun variando el pH de la disolución y demás condiciones perimentales, debido a que la cantidad de ión plata gastada (y, tanto, de nitrito equivalente) es función de la concentración

(1) LUIS J. CURTMAN: «Análisis químico cualitativo».

de tiourea añadida para la destrucción del nitrito, debido a la fo
mación de un compuesto de adición del ión plata con la tiour
añadida en exceso no empleada en la reacción, complejo muy dif
cil de destruir en las condiciones del problema.

En efecto: los resultados obtenidos que se expresan a con
nuación demuestran la imposibilidad de esta valoración:

*Determinación cuantitativa de nitritos valorando el sulfocianuro producido
su reacción con la tiourea por el método de Volhard.*

Se agregan 40 c. c. $AgNO_3$ N/10 $f=1,020$.

$NaNO_2$ presente	$NaNO_2$ puesto	Tiourea al 5 %	H_2SO_4 sol. N $f=0,995$	KSCN sol. N/10 $f=1,039$	$NaNO_2$ obtenido
0,4250 gr.	0,0167 gr.	5 cc.	5 cc.	19,7 cc.	0,1386 gr.
0,4250 »	0,0167 »	2 »	5 »	24,8 »	0,1030 »
0,4250 »	0,0167 »	1 »	5 »	36,5 »	0,0201 »
00,4250 »	0,0167 »	0,5 »	5 »	38,1 »	0,0083 »

No hemos podido encontrar un método para destruir cuantit
tivamente el exceso de tiourea agregada sin que sea afectado el su
focianato producido en la reacción, que posteriormente ha de s
valorado, pues todos los procedimientos conocidos conducen a l
formación de sulfatos procedentes tanto de la oxidación del sulfo
cianuro como del exceso de tiourea. A ello se debe que en nuestr
trabajo hayamos acudido al método de valoración colorimétrica
empleando a tal fin un colorímetro de célula fotoeléctrica.

ELECCION DEL FILTRO DEL COLORIMETRO

Para utilizar el filtro más conveniente del colorímetro de cé
lula fotoeléctrica hemos realizado previamente un estudio del colo
rojo formado por el sulfocianuro férrico, valiéndonos del conocid
espectrofotómetro de Pulfrich, comparando los resultados obten
dos con los encontrados por otros autores. Los métodos fotomé
tricos tienen sobre los colorimétricos ordinarios muchas ventaja
pues, aparte de su mayor exactitud y sensibilidad en las determi
naciones cuantitativas, quedan resueltas muchas cuestiones, com

son la obtención de los espectros cuantitativos de absorción, medida de coeficientes de extinción, etc.

Hemos comprobado con el espectrofotómetro que los coeficientes de extinción son proporcionales a las concentraciones respectivas (fig. 1), a igual que obtienen H. L. Schlesinger y H. B. Van Valkenburg empleando el espectrógrafo de Hilger para comprobar que la coloración roja se debe precisamente a la existencia del $[Fe(SCN)_6]'''$ (1).

Una solución de sal férrica perfectamente valorada la diluímos

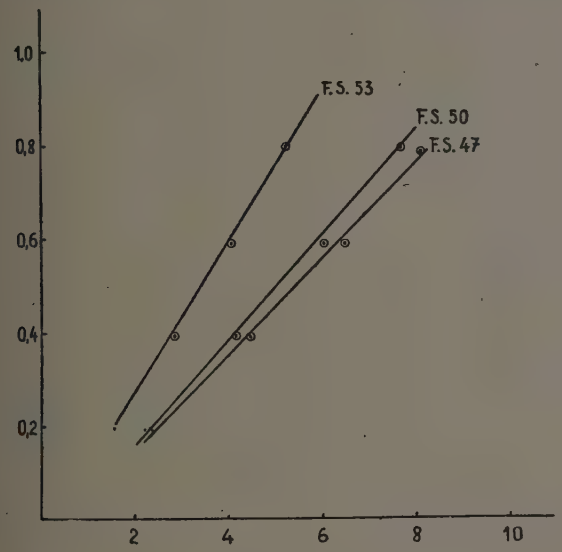


Figura 1

hasta formar un litro, y a partir de ella y por diluciones convenientes hemos obtenido las soluciones patrones.

Los valores obtenidos quedan representados gráficamente tomando en abscisas las longitudes de onda que corresponden a los diferentes filtros, y en ordenadas las lecturas directas del tambor del aparato; es decir, el tanto por ciento de la luz que pasa a través del líquido que observamos comporando con otra cubeta igual de agua destilada (ópticamente vacía). Se obtienen así las curvas de transparencia de la figura 2, que corresponden a las diferentes

(1) H. L. Schlesinger y H. B. Van Valkenburgh: *Journal of the Amer. Chem. Soc.*, 53, 1.212 (1931).

concentraciones de hierro, operando siempre con la cubeta 0,097 cm. de espesor como más conveniente.

Se observa que al variar la concentración las curvas típicas $(SCN)_6Fe'''$ sólo experimentan una traslación a lo largo del eje las ordenadas como era de esperar. Además nos muestran la máxima absorción (mínima transparencia) para las solucio rojas de $(SCN)_6Fe'''$ corresponden a la zona espectral comprend entre 450 mμ y 500 mμ, o sea, las longitudes de onda que apr madamente corresponden a los filtros 47 y 50 (en la zona ver

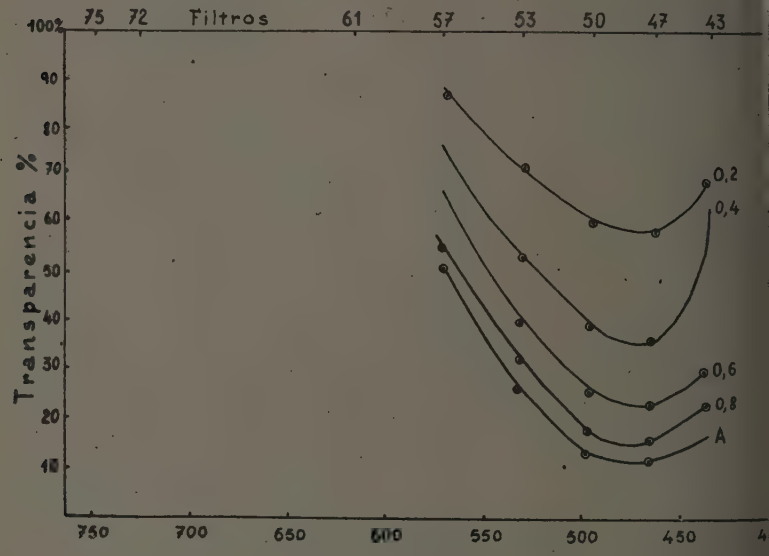


Figura 2

azul del espectro). Parecido resultado obtienen H. L. Schiesing y H. B. Van Valkenburgh (1) con el empleo del espectrógra (de 1.900 a 2.100 números de onda).

Los mismos resultados se obtienen con las curvas de absorci de color, figura 3, obtenidas a partir de los coeficientes de ext ción K_1. Estas curvas son independientes del espesor de la disol ción que se estudia y caracterizan de una forma completa las pr piedades absorbentes y, por tanto, el color de dicha disolución pa la concentración empleada.

En las medidas colorimétricas se alcanza mayor exactitud cua

(1) *Loc. cit.*

) más absorbente es la disolución que se estudia, y este poder ab-
rbente de la disolución es muy distinto según la logitud de onda
e la luz empleada. Por esto se deben emplear en las colorimetrías
quellos filtros que sólo dejen pasar los rayos luminosos de longi-
ides de onda que sean más fuertemente absorbidos por el líquido
loreado.

En nuestro caso los filtros más adecuados para determinar colo-
métricamente la concentración de una disolución de sulfocianuro

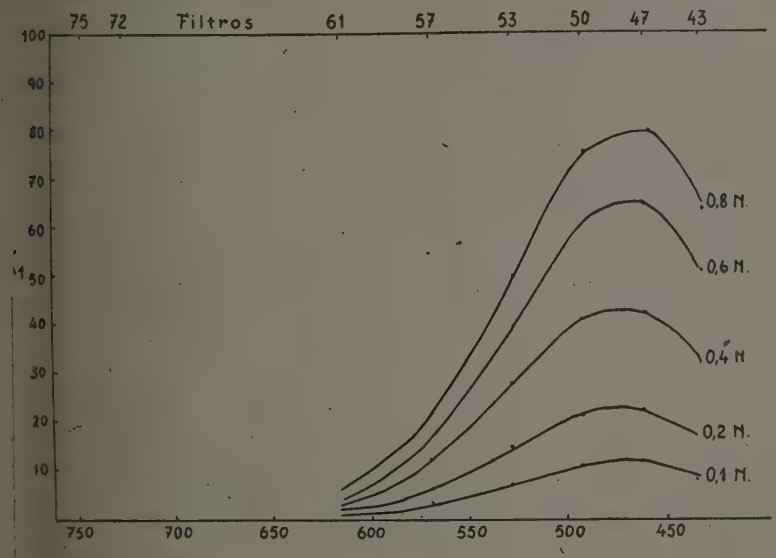


Figura 3

rrico se deducen de cualquiera de las curvas de las figuras 2 ó 3,
igiendo aquellos que produzcan menos transparencia, como son
F. S. 50, el 47, o también el 43.

Elegido el filtro verde como más conveniente para esta colori-
etría, construímos la curva patrón del colorímetro de célula foto-
éctrica, con el cual hacemos las determinaciones del sulfocianuro
oducido en la reacción de los nitritos con la tiourea por ser un apa-
to de empleo más cómodo que el Pulfrich. Para ello se preparan
soluciones de sulfocianuro potásico purísimo de concentraciones
actamente conocidas, coloreadas con un sulfato férrico puro en
solución al 15 %. En cada tubo colorímetro se colocaron 5 c. c.
la disolución de sulfocianuro y fueron luego coloreadas por adi-

ción de otros 5 c. c. de disolución de sulfato férrico. Estas mis cantidades se emplearon en la determinación del sulfocianuro ducido en la destrucción de los nitritos por la tiourea.

Colocamos en el eje de las abscisas las concentraciones de r to correspondientes a las de sulfocianuro empleadas y en ord das las intensidades de corriente leídas en el miliamperímetro cada concentración de sulfocianuro. Para verificar las medida ajustó la máxima intensidad de corriente del amperímetro a la sorción producida por agua pura a la que se había agregad misma cantidad de sulfato férrico que la añadida a las distintas luciones de sulfocianuro.

Los resultados obtenidos se dan tabulados a continuación, c truyendo con ellos la curva característica del fotocolorímetro presentada en la figura 4.

Tabla de valores experimentales para construir la curva característica del fotocolorímetro.

Concentración de KSCN	Cantidad de $NaNO_2$ equivalente	Intensidad en miliamperi
0,971 gr./lit.	0,690 gr./lit.	4,1 mA.
0,728 »	0,518 »	4,8 »
0,486 »	0,345 »	5,7 »
0,243 »	0,173 »	8,5 »
0,097 »	0,069 »	13,0 »

Construída ya la curva característica, nos encontramos en posición de poder determinar las concentraciones de sulfocian producido en la reacción de los nitritos con las tiourea a la vez valiéndonos del factor de transformación $f=0,71$ medir la canti de nitrito existente en la disolución.

METODO DE TRABAJO

Empleamos una disolución de nitrito de concentración ex tamente conocida, preparada utilizando nitrito sódico purísim previamente valorada, de la cual tomamos distintos volúmenes. un vaso de precipitados tapado con un vidrio de reloj se somet ebullición regulada una solución que contiene una cantidad de nitrato a la que se agregan diferentes cantidades de nitrit 10 c. c. de solución al 5 % de tiourea purísima.

Para que la reacción tenga lugar, es necesario acidificar débilente la solución, ya que un exceso de ácido perjudica al descomner los nitritos, desprendiendo vapores nitrosos que colorean de njo la disolución, dando lugar a determinaciones erróneas. Por do hemos hecho múltiples ensayos con ácidos diluídos agregados uy lentamente sin gran éxito, ya que el mismo ácido acético di-

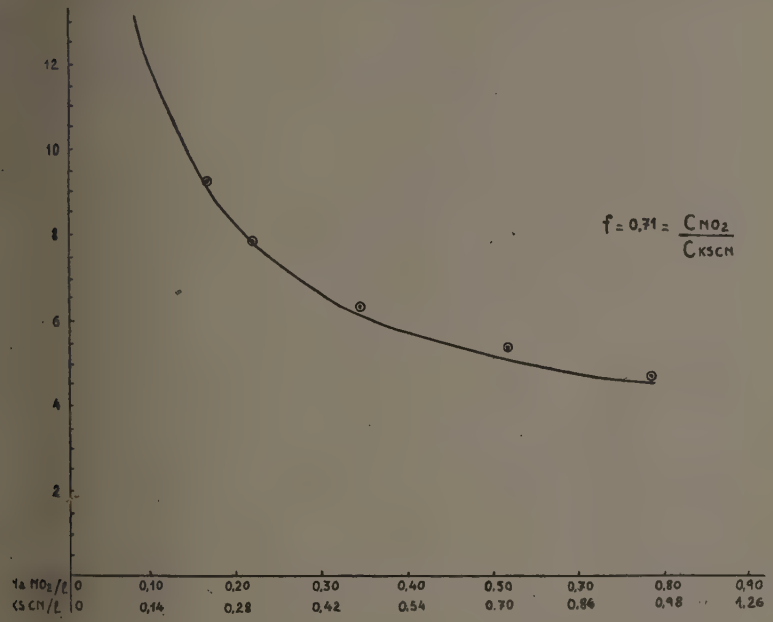


Figura 4

lído provoca también un desprendimiento de vapores nitrosos bastnte apreciable.

A continuación se dan algunos valores experimentales que demuestran nuestra conclusión.

$NaNO_3$ esente en gr.	$NaNO_2$ puesto en gr.	$NaNO_2$ calculado en el volumen empleando en colorimetría en mg.	$NaNO_2$ hallado experimentalmente en el mismo volumen en mg.	M. A. leídos
0,4097	0,1394	1,394	0,315	12,5
0,4097	0,1792	1,792	0,405	12,2
0,4097	0,3982	1,991	0,450	11,9
0,4097	0,4001	2,001	0,570	11,5

En estas determinaciones erróneas 100 c.c. de solución se acidulado con 6 c.c. de acético sol. N.

Sin embargo, empleando ácido bórico, la disolución no se rea, pues la cantidad de óxidos de nitrógeno que se produce prácticamente despreciable, obteniéndose así resultados bastant tisfactorios.

Por otra parte, no existe influencia del ácido bórico sobr coloración del $Fe(SCN)_3'''$, como puede verse en la presente t obtenida con concentraciones análogas a las usadas en la obten de la curva del colorímetro, agregando el ácido bórico utilizad la descomposición.

Concentración de KSCN en gr.	Intensidad en M. A. con y sin ácido bórico	Acido bórico añadido en
0,971	4,1	5
0,728	4,8	5
0,486	5,7	5
0,097	13,0	5

Por tanto, se agrega poco a poco la cantidad de solución ácido bórico hasta conseguir la transformación total de los nitr (hecho que se pone de manifiesto mediante el empleo del reac de Griess) en sulfocianuro por la acción de la tiourea; la soluc así obtenida se diluye después en un matraz a volumen fijo, y líquido resultante se parte para la determinación colorimétrica. nuestros trabajos teniendo en cuenta la concentración de nitritos por tanto, la equivalente de sulfocianuro producido, hemos af do a 500 c. c. y a 1.000 c. c., según los casos, tomando luego 5 c de disolución para hacer la medida colorimétrica dentro de las c diciones de concentración que marca la obtención de la cu patrón.

Tenemos así un método de valoración semi-microanalítico de tritos, pues la adición de sal férrica al volumen de disolución p blema empleado en la colorimetría diluyen necesariamente la lución de tal modo que los errores cometidos en las determina nes resultan del orden de ±0.0001 gr., como puede observarse la tabla que damos a continuación.

eterminación de nitritos en presencia de nitratos por valoración colorimétrica del sulfocianuro producido en su reacción con la tiourea.

$NaNO_3$ presente gr.	$NaNO_2$ puesto gr.	$NaNO_2$ calculado en el volumen de líquido empleado en la colorimetría en mg.	$NaNO_2$ hallado experimentalmente en el mismo volumen, mg.	Leídos mA.	Volumen aforado	Diferencias en mg.
),4097	0,0995	0,995	1,000	7,8	500 cc.	+0,005
),4097	0,1394	1,394	1,325	6,9	500 »	—0,07
),4097	0,1792	1,792	1,650	6,0	500 »	—0,14
),4097	0,3982	1,991	1,900	5,5	1.000 »	—0,09
),4097	0,4001	2,000	1,900	5,5	1.000 »	—0,10

En todas las determinaciones se utilizaron 10 c. c. de tiourea 5 % y 5 gr. de ácido bórico.

RESUMEN

Se propone un nuevo método de valoración de nitritos aprovechando el sulfocianuro que se produce en su reacción con la tiotea. El sulfocianuro producido no puede ser valorado por el métdo de Volhard, por formar el ión plata un complejo estable con exceso de tiourea presente; por lo cual hemos acudido para su terminación al método colorimétrico, realizando nuestras medis con un colorímetro de célula fotoeléctrica.

Se estudia en este trabajo de un modo completo la elección del ltro más conveniente para la colorimetría del $(SCN)_6Fe'''$, valiénnos para ello del espectrofotometro de Pulfrich. Después de operr con distintas concentraciones de ión férrico, concluímos que ra estas soluciones rojas de sulfocianuro de hierro la máxima asorción tiene lugar en la zona verde-azul del espectro, en longitdes de onda comprendidas entre 450 y 500 mμ, análogas a las obnidas por otros autores con espectrógrafo, demostrando una vez rís que el filtro verde es el más conveniente para nuestras determnaciones. Obtenida la curva característica del fotocolorímetro empado, se valora la cantidad de sulfocianuro producida en la reac-

ción de nitritos con la tiourea. Se fijan las condiciones de trab necesarias, así como el orden de errores obtenido, que definen e método como semi-microanalítico, de suficiente aproximación si tienen en cuenta las dificultades inherentes al mismo.

Laboratorios de Análisis Químico de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid y del Instituto de Edafología del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

37. DETERMINACION BROMATOMETRICA DE ACIDO URICO,

por L. VILLANÚA *y* P. GARCÍA PUERTAS.

SUMMARY

In the present work we study a new method for the estimation of uric id. As a molecule of uric acid reacts with two atoms of brimide we can do ter a iodometric determination of the excess of that element. We also applied e method for the determination of the uric acid of the urine.

Varios han sido los autores que han estudiado la determinación uantitativa del ácido úrico, tanto en disoluciones puras como en s orinas; muchos de ellos aconsejan métodos propios; otros no acen más que modificar los métodos conocidos.

Entre ellos los hay gravimétricos, volumétricos y colorimétri-os; nosotros no vamos más que a mencionar algunos de ellos. l más clásico es el de Salkowski (23), método gravimétrico que se sa mucho y del cual se han hecho varias modificaciones, incluso or el mismo Salkowski (24 y 25) y sus colaboradores, como Lud-ig (18) preconizando el mismo método, pero en vez de pesar al nal el ácido úrico, se determina el nitrógeno que existe en el pre-ipitado por el método de Kjeldahl.

También utilizan métodos gravimétricos Fokker (7), Came-r (3) y Haycraft (10), Herrmann (11) y Czapek (6).

Un método basado en la determinación del óxido cuproso es el e Arthand-Butte (1). Kruger y Schmidt (17) tratan con SO_3HNa SO_4Cu, efectuando posteriormente una gravimetría utilizando cido pícrico.

Otro método también clásico es el de Hopkins (12), que preci-ita primeramente el ácido úrico al estado de urato amónico y lue-o lo valora por manganimetría; también ha sido modificado este nétodo por algunos autores, como Cazé (5), Ritter (22) y Folin (9).

Kreidl (15) disuelve el ácido úrico en solución de KOH N/1, ata con I N/30, deja en reposo cuarenta y cinco minutos y luego alora el exceso de yodo con $S_2O_3Na_2$ N/30 en medio clorhídrico. unnicliffe y Rosenheim (28) utilizan una disolución de piperidi-a para la determinación cuantitativa del ácido úrico. Riegler (20) studió un método para su valoración en las orinas precipitando

con una disolución cúprica (Fehling) y valorando después el p pitado formado por manganimetría. El mismo autor (21) acon también un método colorimétrico tratando el líquido con fos sódico y ácido fosfomolíbdico. Aunque el método colorimétrico sico es el de Folin-Macallum (9) que utiliza el ácido fosfowolfr co y el bicarbonato sódico.

Continuando la aplicación de la bromatometría a la determ ción de los derivados de la xantina, que comenzamos uno de otros (L. V.) con el estudio de la valoración bromatométrica d teobromina (29), estudiamos hoy la valoración del ácido úrico.

PARTE EXPERIMENTAL

Podemos dividir el presente trabajo en dos partes; la primera se refe a la determinación del ácido úrico en disoluciones puras, y la segunda, aplicación del método al análisis del ácido úrico en las orinas.

Para la determinación cuantitativa del ácido úrico en disoluciones p se nos ocurrió que el método que tendríamos que seguir debería ser anál al citado para la teobromina (*loc. cit.*).

Disolvimos 0,1 grs. de ácido úrico en medio alcalino y añadimos 50 cc. BrO_3K N/10 en presencia de BrK y ClH concentrado; dejamos en repos después valoramos el exceso de BrO_3K N/10 con $S_2O_3Na_2$ N/10 en prese de IK y engrudo de almidón.

Verificada esta experiencia, determinamos la equivalencia entre el BrO_3 el ácido úrico.

Para los 0,1 grs. de ácido úrico puestos reaccionaron experimentalme 11,75 cc. de BrO_3K N/10, de donde:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}1 \text{ grs. de ác. úrico } \ldots\ 11{,}75 \text{ cc. de } BrO_3K \text{ N/10 } \ldots\ldots \\ x \text{ » » » } \ldots\ 1.000 \text{ » » » } \ldots\ldots \end{array}\right\} x = 8{,}51 \text{ grs.}$$

luego un equivalente de BrO_3K correspondería a 85,1 grs. de ácido úrico.

El ácido úrico, por los oxidantes, se descompone en dos formas (2): a ve queda el diureido intacto o se disuelve una molécula de urea y mesoxalil ox urea. En ambas oxidaciones termina obteniéndose aloxana o alantoina; en caso de la oxidación con bromo se produce aloxana. De aquí podemos ded que para romper la molécula de ácido úrico sean necesarios dos bromos, lo que teóricamente la equivalencia será la siguiente:

$$\frac{\text{P. m. del } BrO_3K/}{6} \cdot \frac{\text{P. m. del á. úrico}}{2} \equiv \frac{168{,}6}{2} = 84{,}3 \text{ grs.}$$

1 cc. de BrO_3K N/10 ..... 0,00843 grs. de ác. úrico.

Dada la semejanza existente entre las dos equivalencias, teórica y práct el método bromatométrico puede ser utilizado en la valoración de dicho ác

Si nosotros multiplicamos los centímetros cúbicos gastados por el factor de equivalencia teórico (0,00843), nos da un número muy aproximado a la cantidad de ácido úrico puesta: $11,75 \times 0,00843 = 0,099$.

Estudiamos el tiempo que había que dejar en reposo el BrO_3K N/10 con el ácido úrico para que reaccionaran cuantitativamente y se pudieran obtener buenos resultados experimentales; para ello colocamos 0,1 grs. de ácido úrico, en las condiciones citadas anteriormente, en un matraz aforado, valorando partes alícuotas inmediatamente, transcurridas una hora, dos horas, etc., y pudimos observar que el mínimo tiempo necesario era de dos horas.

Asimismo había que determinar los límites en gramos de ácido úrico, entre los cuales se podía aplicar el método; para ello colocamos una serie de matraces aforados numerados del I al VI y conteniendo cantidades crecientes de ácido úrico. Colocadas dichas cantidades con 50 cc. de BrO_3K N/10 en las mismas condiciones, obtuvimos los resultados de la tabla I:

TABLA I

Acido úrico pesado	Acido úrico encontrado	Δ
0,010	0,016	+ 0,006
0,020	0,042	+ 0,022
0,050	0,059	+ 0,009
0,100	0,099	— 0,001
0,150	0,156	+ 0,006
0,200	0,180	— 0,020

de lo que se comprende que el método es aplicable para concentraciones comprendidas entre 0,10 a 0,15 grs. de ácido úrico.

METODO PROPUESTO

En un matraz aforado de 100 cc., con tapón esmerilado, se disuelve de 0,10 a 0,15 grs. de ácido úrico con la cantidad necesaria de NaOH N/1, que se va añadiendo gota a gota hasta disolución completa, calentando si es preciso al baño maría.

Una vez frío se añaden 50 cc. de BrO_3K N/10, 1 a 2 grs. de BrK y 5 cc. de ClH concentrado; se completa, por último, hasta 100 cc. con agua destilada. Se deja en reposo, tapado y al abrigo de la luz, durante dos horas, transcurridas las cuales se toman 10 cc. de líquido y se valora el exceso de BrO_3K N/10 por cualquiera de los dos procedimientos siguientes:

a) Con $S_2O_3Na_2$ N/10:

De los 100 cc. de líquido, una vez que han estado en reposo dos horas, se toman, como ya dijimos, 10 cc., se vierten en un Erlenmeyer, se añade un gramo de IK y se valora el yodo libre con $S_2O_3Na_2$ N/10 empleando engrudo de almidón como indicador.

Para efectuar los cálculos según el método propuesto, para determir tanto por ciento de ácido úrico: a los 50 cc. de BrO_3K N/10 puestos, s resta los n cc. de $S_2O_3Na_2$ N/10 gastados, multiplicados por 10, puest lo han sido para 10 cc. del líquido problema; luego para los 100 cc. (q donde colocamos los 50 cc. de BrO_3K N/10) se gastarían diez veces más

Dicha diferencia se multiplica por 0,00843 y nos dará la cantidad de úrico en los p gramos de sustancia puesta en el matraz aforado: $50 - 1$ $\times 0{,}00843$. El tanto por ciento se determinará por la siguiente fórmula:

$$\frac{100 \cdot (50 - 10n) \cdot 0.00843}{p} = \frac{(50 - 10n) \cdot 0{,}843}{p}$$

b) Con AsO_3Na_3 N/10:

Del líquido, en el que se tiene que valorar el exceso de BrO_3K N/1 toman 10 cc., como ya dijimos; se echan en un Erlenmeyer, se añaden 10 c AsO_3Na_3 N/10, unas gotas de metil-naranja y 2 cc. de ClH concentrado calienta el líquido casi hasta ebullición y, aún caliente, se va añadiendo a gota BrO_3K N/10 hasta decoloración del líquido, anotando los n cc BrO_3K N/10 gastados. La equivalencia, naturalmente, es la misma que e caso anterior, puesto que hay que referirla igualmente al BrO_3K N/10 qu ha combinado con el ácido úrico; lo que varían algo son los cálculos.

Como en los 100 cc. de líquido problema pusimos 50 cc. de BrO_3K N los 10 cc. que cogimos para la valoración corresponderían a 5 cc., a los hay que sumar los n cc. de BrO_3K N/10 gastados hasta decolorar el n naranja; a esta suma se les resta los 10 cc. de AsO_3Na_3 N/10; esta difer se multiplica por 10 y nos dará la cantidad de cc. de BrO_3K N/10 que reaccionado con el ácido úrico pesado; dichos centímetros cúbicos, multip dos por 0,00843, nos expresarán la cantidad de ácido úrico en los p gra de sustancia pesada: $10 \cdot [(5+n) - 10] \cdot 0{,}00843$. El tanto por ciento s

$$\frac{(10 \cdot [(5 + n) - 10] \cdot 0.00843 \cdot 100}{p} = \frac{[(5 + n) - 10] \cdot 8{,}43}{p}$$

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DEL ACIDO URICO EN ORINA

Para la determinación del ácido úrico en las orinas se han propuesto di sos métodos. Todos ellos, tanto los macro como los micrométodos, nos resultados más o menos aproximados (14); pero estos análisis en la cl diaria no requieren una exactitud muy grande, por lo que son utilizados cuentemente, algunos, como el de Ruhemann, que arrojan resultados bast erróneos y por lo cual no deberían ser utilizados.

El problema de la valoración del ácido úrico en las orinas consta de puntos a resolver; el primero es el de la separación cuantitativa del ácido ú de las demás sustancias que contiene la orina, y el segundo, la subsigui valoración de este ácido úrico.

Como nosotros consideramos el método bromatométrico de valoración ácido úrico admisible desde el punto de vista práctico, nos quedaba ún mente el estudio de la separación cuantitativa del ácido úrico de las ori

Practicamos las diversas técnicas más utilizadas en la práctica para e

iar sus ventajas e inconvenientes y emplear el método que nos diera mejo-
es resultados. El primitivo método de Hopkins (13) resulta sumamente largo,
a que hay que dejar en reposo doce horas y lleva un error procedente del
odo absorbido por la materia orgánica y el azufre de las orinas. Ritter, que
odificó el método anterior, propuso una técnica menos lenta, pero, sin em-
argo, con un error en su precipitación, ya que al efectuarla con $SO_4(NH_4)_2$
o se produce cuantitativamente. Kraft utilizaba el $ClNH_4$ y afirmaba que
an únicamente necesarias dos horas para la precipitación cuantitativa del
ido úrico (4). Estudiamos el procedimiento de precipitación más práctico y
l tiempo suficiente para que se efectúe la precipitación cuantitativamente;
ara ello comprendimos que era conveniente la previa precipitación de otras
ustancias con el reactivo de uranio que citamos en el método. Después, com-
aramos los resultados obtenidos precipitando con amoníaco solo, con cloruro
mónico y amoníaco, y cloruro amónico solo, dejando en reposo durante dos
veinticuatro horas, y pudimos ver que la precipitación con cloruro amónico
o va bien al método; en cambio, cualquiera de las otras dos, y dejando en
eposo dos horas, es suficiente, aunque parece ir mejor la del amoníaco con
l cloruro amónico.

Una vez estudiadas las ventajas e inconvenientes de los métodos anterio-
es, llegamos a la conclusión de que debíamos adoptar el siguiente método:

Método propuesto para el análisis de orina.—Reactivos para la precipita-
ión y separación del ácido úrico:

a) 500 grs. de $SO_4(NH_4)_2$ — 5 grs. de acetato de uranilo, 600 cc. de ácido acético al 10 % y agua en cantidad suficiente para un litro.
b) $ClNH_4$ en polvo.
c) Solución de $SO_4(NH_4)_2$ al 10 %.
d) Ácido sulfúrico concentrado.
e) Amoníaco concentrado.

Técnica.—200 cc. de orina (*sin albúmina*) se colocan en un vaso de pre-
ipitados de 500 cc. con 75 cc. del reactivo de uranio (*solución a*), se agita y,
espués de cinco minutos de reposo, se filtra por un filtro de pliegues. De esta
anera se separan sustancias que entorpecen la valoración del ácido úrico, el
íquido filtrado (recogido en un vaso de precipitados) se trata con 15 grs. de
$ClNH_4$ y 10 cc. de amoníaco, se agita y se deja en reposo; transcurridas dos
oras, el precipitado de urato amónico se recoge en un filtro y se lava con
olución de $SO_4(NH_4)_2$ al 10 %; se da por lavado a los veinte o treinta mi-
utos. El residuo del filtro se pasa ayudándose con una espátula y el frasco
avador a un vaso de precipitados, con 100 cc. de agua, acidulados con 15 cc. de
ácido sulfúrico concentrado; se calienta de 60 a 63° hasta completa disolu-
ión del precipitado, quedando el ácido úrico disuelto y formándose $SO_4(NH_4)_2$.
Hay que tener cuidado de que al calentar no se concentre la solución, ya que
ntonces el ácido sulfúrico oxidaría al ácido úrico, por lo que no se debe de
asar de la temperatura citada. Una vez disuelto el ácido úrico no hay más
ue seguir el método bromatométrico propuesto anteriormente en este trabajo.

Como dijimos anteriormente, la exactitud de los resultados necesitados
n la práctica diaria no es muy grande, y ninguno de los métodos corrien-
emente empleados son lo suficientemente exactos. El método propuesto por

nosotros creemos da resultados suficientemente exactos; sin embargo, p casos de mucha precisión puede utilizarse para la precipitación y separa del ácido úrico el método de Salkowski (27) y Ludwig (26), que se ha conizado como método fundamental para la prueba de sensibilidad de o métodos; sin embargo, no es apropiado en orinas que contienen pectona cuerpos análogos, ya que la precipitación previa no es cuantitativa. Se Hoppe-Seyler (14), se obtienen resultados análogos con el método de Fo Shaffer (9), parecido al que nosotros recomendamos.

Conjuntamente con el ácido úrico se eliminan por la orina algunas ot bases púricas, como la adenina, guanina, hipoxantina y xantina, que escap a la oxidación normal. Las bases púricas más abundantemente encontra en la orina son los derivados metilados de las xantinas, como la 7-me xantina, la 1-metil-xantina y la 1-7-dimetil-xantina, procedentes de la metilación de la cafeína, teobromina y teofilina ingeridas con los aliment La cantidad total de bases púricas eliminadas varían entre 0,01 y 0,06 g mos diarios, según la alimentación. Probablemente estas bases púricas aume tarán, según el método empleado en la precipitación, la cifra del ácido úric cifra que por su pequeñez podemos despreciar. Sin embargo, si quisiéram podríamos efectuar la separación del ácido úrico y las bases púricas por método de M. Kruger y J. Schmid (16).

CONCLUSIONES

1.ª Se estudia y describe un nuevo método bromatométric para la determinación cuantitativa del ácido úrico.

2.ª Se estudian las condiciones en que debe hacerse la valora ción, llegando a la conclusión de que hay que efectuar una volu metría por retroceso, con concentraciones comprendidas entre 0,1 y 0,15 grs. de ácido úrico; y dejando en reposo el ácido úrico co el bromato potásico durante dos horas.

3.ª Se indican dos procedimientos para valorar el exceso d BrO_3K N/10. El indicar dos se debe a que ambos dan resultado análogos; en el del AsO_3Na_3 N/10 se encuentra la ventaja de n tener que utilizar IK, sustancia cara y de difícil adquisición en al gunas épocas, mientras que el del $S_2O_3Na_2$ N/10 da mejores re sultados.

4.ª Indudablemente el método bromatométrico no podrá utili zarse en presencia de sustancias que absorban bromo.

5.ª Se estudia la aplicación del método bromatométrico al aná lisis del ácido úrico en las orinas. Se vieron los diversos procedi mientos aconsejados por otros autores para la separación cuantita tiva del ácido úrico de las orinas.

6.ª Se aconseja un método de determinación de la cantidad de ácido úrico en las orinas aplicando el método bromatométrico descrito en la primera parte de este trabajo.

7.ª Se estudiaron las condiciones en que hay que efectuar la precipitación del ácido úrico para su separación cuantitativa, comprobando que es suficiente dejar en reposo dos horas (según decía Kraft) para que se precipite y que tanto precipitando con amoníaco y cloruro amónico combinados como con amoníaco solo, da análogos resultados ya se dejen en reposo dos o veinticuatro horas. Sin embargo, la precipitación no se puede efectuar con cloruro amónico solo.

8.ª Se advierte que las bases púricas que pudieran aumentar los resultados, prácticamente se encuentran en una pequeña cantidad, por lo que este error es despreciable. Con la previa precipitación aconsejada con el reactivo de uranio se precipitan y eliminan otras sustancias que pudieran alterar los resultados.

Laboratorio de Análisis Químico Aplicado.
Facultad de Farmacia de Madrid.

Madrid, febrero de 1948

BIBLIOGRAFIA

1) Arthaud-Butte: *Z. f. analyt. Chem.*, 29, 378.
2) Beilstein: *Handbuch der Organischen Chemie*, I, 1.333, 747 (1893).
3) Camerer: *Z. f. analyt. Chem.*, 28, 751.
4) Casares: *Análisis químico*, II, 802 (1935).
5) Cazé: *Jahresbericht über die Fortschrite der Thierchemie*, 80 (1895).
6) Czapek: *Z. f. physiol. Chem.*, 12, 502.
7) Fokker: *Z. f. analyt. Chem.*, 14, 206.
8) Folin-Macallum: *Journ. Amer. Chem.*, 13, 363 (1912); 13, 469 (1913).
9) Folin: *Zeitschr. f. Physiol. Chem.*, 24, 224 (1898); 32, 552 (1901).
10) Haycraft: *Z. f. analyt. Chem.*, 25, 167; 28, 261. *Z. f. Physiol. Chem.*, 15, 454.
11) Herrmann: *Z. f. Physiol. Chem.*, 12, 496.
12) Hopkins: *Z. f. analyt. Chem.*, 32, 266.
13) Hopkins: *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 52, 93 (1892). Ref.: *Chem. Zentralbl.*, II, 269 (1892).
14) Hoppe-Seyler-Thierfelder: «Handbuch der Physiologisch und Pathologisch». *Chemischen Analyse* (1924).

(15) KREIDL: *Monatshefte für Chemie*, **14**, 110. (Ref. en BEILSTEIN.)
(16) KRUGER-SCHMIDT: *Zeitschr. f. Physiol. Chem.*, **45**, 1 (1905).
(17) KRUGER-SCHMIDT: Ref. en *Klein. Pflanzenanalyse*, IV_1, 381.
(18) LUDWIG: *Z. f. analyt. Chem.*, **21**, 148; **24**, 638.
(19) LUDWIG: *Wien. med. Jahrb.*, 597 (1884). Ref. en HOPPE-SEYLER.
(20) RIEGLER: *Z. f. analyt. Chem.*, **35**, 31.
(21) RIEGLER: *Z. f. analyt. Chem.*, **51**, 466.
(22) RITTER: *Jahresbericht über die. Fortschritte der Thierchemie*, 87 (18
Z. f. Physiol. Chem., **24**, 410.
(23) SALKOWSKI: *Z. f. analyt. Chem.*, **16**, 373.
(24) SALKOWSKI: *Z. f. analyt. Chem.*, **24**, 637.
(25) SALKOWSKI: *Z. f. Physicl. Chem.*, **14**, 31.
(26) SALKOWSKI: *Praktikum der Physiol. und Pathol. Chemie*, 261 (190
Ref. en HOPPE-SEYLER.
(27) SALKOWSKI-LEUBE: *Lehre vom Harn*, 96 (1882). Ref. en HOPPE-SEYL
(28) TUNNICLIFFE-ROSENHEIM: C., II, 644 (1897).
(29) VILLANÚA, L.: ANAL. DE FIS. Y QUIM., XLIII, 1.017 (1947).

.. SOBRE EL ACEITE DE CORNEZUELO.—I. EL ELEVADO INDI-E DE HIDROXILO (O DE ACETILO) DE ESTE ACEITE Y SU CON-ENIDO EN ACIDO RICINOLEICO, *por* IGNACIO RIBAS MARQUÉS *y* JUSTO DOMÍNGUEZ RODRIGUEZ.

SUMMARY

The authors make a chemical study of three ergot oils, obtained from Gali an ergot of rye by extracting under different conditions, and show that some the ricinoleic acid, a constituent of the glycerides of the oil, presents an terified OH group.

The great differences found in the values for the hydroxyl (or acetyl) numbers ergot oils given by the different investigators, are not attributable to wide fferences in the ricinoleic acid content, but to the extent to which this oxyacid found to be esterified.

PARTE TEORICA

Una operación secundaria del trabajo que realizábamos sobre el ornezuelo de centeno (esclerocios del hongo *Claviceps purpurea*), os dió ocasión de observar el comportamiento que en la destila-ón a vacío presenta el aceite del mismo. Las razones que nos lle-aron a su estudio, así como los resultados conseguidos, serán ob-to de próxima publicación.

Pero guiados por la consideración de que el comportamiento ue el aceite presentase a la destilación sería consecuencia de su mposición química, realizamos previamente a aquella operación sica el estudio químico de los aceites a destilar, comprendiendo l presente trabajo las investigaciones realizadas en este sentido y os resultados obtenidos.

En la bibliografía del aceite de cornezuelo se encuentran nu-erosos trabajos sobre la química de esta sustancia, que hace más e un siglo, 1832 (1), que atrajo la atención de los químicos.

En el siglo pasado se ocuparon ya de su estudio Hermann (2), udwig (3) y Ganser (4); y en el actual, Rathje (5), Zellner (6), más recientemente, Dieterle, Diester y Thiman (7), Matthes y chültz (8), Baughmann y Jamieson (9), Matthes y Kürschner (10) Geo W. Fiero (11). En la literatura nacional figura un reciente abajo de Santos Ruiz (12), cuyo objetivo principal es el estudio e la porción insaponificable de este aceite.

Todos estos trabajos constituyen aportaciones al esclarecimien-progresivo de la constitución química de este aceite, hoy perfec-mente establecida; y las mayores discrepancias en las determina-

ciones de los distintos investigadores se encuentran en los val hallados para el índice de acetilo, al que por su elevado valo concedió siempre atención especial.

En el estudio del cornezuelo habíamos podido comprobar el desengrase, que ordinariamente se verifica en la industria éter de petróleo, previamente a la obtención de los alcaloides, sin extraer parte del mismo, y que repitiendo la extracción es sible todavía obtener nuevas fracciones.

A priori, era posible esperar que esta extracción fuese en cie modo selectiva y que las constantes de estos aceites, que difer ya en los caracteres externos (viscosidad, color, etc.), fuesen lo b tante distintas para esperar un comportamiento diferente. Este tudio, quizá, pensamos, podía darnos alguna luz sobre el prob ma planteado.

Por esta razón, además de estudiar el aceite de cornezuelo se obtiene en la extracción industrial, estudiamos otros dos aceit fracciones residuales de la extracción ordinaria, cuya obtención características describimos en la parte experimental.

Simultáneamente estudiamos también el aceite de ricino. L características del mismo están perfectamente determinadas, p por haber sido consideraciones comparativas del comportamie en la destilación a vacío del aceite de cornezuelo y del de ricino, punto de partida de nuestro estudio, creímos oportuno llevar e método de trabajo hasta el final.

Empezamos por determinar las principales constantes químic de los aceites, los ácidos totales y la fracción insaponificable; y la fase inmediata de nuestro trabajo, realizamos la determinac del contenido de los mismos en ácido ricinoleico, ya que, desde primer momento, la presencia de este oxiácido entre los consti yentes del aceite de cornezuelo fué considerada por nosotros co fundamental para interpretar el comportamiento del mismo.

El contenido de los aceites en ácido ricinoleico se determina p saponificación de los derivados acetilados de los ácidos totales, tenidos previamente.

Al comparar los valores obtenidos para el índice de OH de tres aceites y los valores para el contenido de los mismos en ác ricinoleico, pudimos observar que no había correspondencia en aquellas magnitudes, como teóricamente se hacía esperar.

Para mayor claridad en las consideraciones que seguidame vamos a exponer sobre la significación que tienen estos valores

erimentales y las consecuencias que de ellos es posible deducir, ›nsignamos aquí, en forma esquemática, los resultados de nues-as determinaciones para los índices de OH de los tres aceites de ›rnezuelo y del aceite de ricino; el contenido de los mismos en :ido ricinoleico, determinado en la forma indicada; y, finalmen-:, los valores que para el contenido de aquellos glicéridos en este xiácido corresponderían teóricamente a los índices de OH ha-ados:

Aceite	Indice de OH I	Por 0/0 de ricinoleico determinado de derivados acetilados II	Por 0/0 de ricinoleico calculado del índice de OH III
Industrial	8,05	36,47 %	4,27 %
I	31,20	32,83 %	16,58 %
II	21,70	31,16 %	11,53 %
Ricino	165,80	82,18 %	88,13 %

omo se ve, la cantidad de ácido ricinoleico contenido en cada uno e los aceites de cornezuelo no difiere sensiblemente. (Columna II.)

Son mucho mayores las diferencias que existen entre los índices e OH correspondientes a cada uno de ellos.

Los valores elevados de esta constante dependen de la existen-a en los aceites de oxiácidos, de mono o diglicéridos, y en algu-os casos de la presencia de alcoholes.

Las esterinas que generalmente se encuentran en los aceites no iodifican el valor del índice de OH, porque en su mayor parte se ncuentran en forma de ésteres.

De existir en el aceite mono o diglicéridos, o esterinas que tu-iesen libre el grupo OH de su función alcohol, al calcular sobre índice OH el ácido ricinoleico existente, se cometería un error or exceso, es decir, el valor encontrado por cálculo para el conte-ido en ricinoleico sería superior al que se halla por acetilación y ıponificación subsiguiente de los ácidos, contrariamente a lo que ›nducen nuestras determinaciones para los aceites de cornezuelo.

Comparando estos resultados con los obtenidos para el aceite de cino, se observa que en éste el contenido en ácido ricinoleico ılculado a partir del índice de OH es superior al que se halla por :etilación de los ácidos libres.

Esta diferencia—que supone también una variación inversa a la ›servada en los aceites de cornezuelo—estaría justificada por la

formación, al ser liberados los ácidos y calentados para eliminar éter etílico utilizado en su extracción, de lactonas y estólidos, f mación de lactonas y estólidos que en el aceite de ricino, y debi a su alto contenido en oxiácidos, debe ser tenido en consideraci Benedikt (13) y Gracián y Tous (14).

Este razonamiento creemos que nos autoriza a deducir la co clusión de que en el aceite de cornezuelo el ácido ricinoleico ex tente en el mismo no presenta libre en su totalidad el grupo O de éste, sino que existe alguna unión que bloquea con extensi parcial, que varía según el aceite, el grupo oxhidrilo.

Para el aceite de cornezuelo industrial u ordinario esta unión extiende a la mayoría del ácido ricinoleico existente en el mism

Es evidente, además, que esta unión se escinde en la saponi cación alcalina, lo que permite descubrir en los ácidos liberad por este tratamiento, al ser acetilados ulteriormente, todo el gru OH que corresponde al ácido ricinoleico existente.

Comparemos ahora nuestros resultados con las determinacion de los distintos investigadores. Hicimos notar ya que las mayor discrepancias entre los valores señalados por los distintos autor para las diferentes constantes químicas del aceite de cornezuelo refieren al índice de acetilo.

Matthes y Kürschner (*loc. cit.*) hacen la suposición—un po forzada a nuestro juicio—de que como se trata de un aceite q procede de la actividad biológica de un hongo, el complicado pr ceso biológico del mismo produzca aceites que contengan, segú los casos, cantidades de ricinoleico muy variables.

Copiamos a continuación los valores que se consignan en monografía de Barger, «Ergot and ergotism» (15), para los índic de acetilo determinados en el aceite y en los ácidos:

Constante	Baughman y Jamieson	Matthes y Schültz	Dieterle, Dies-ter y Thiman	Rathje	Mjöe
Indice acetilo aceite	7,3	.....	60,4	29,12	62,9
Indice acetilo ácidos	.....	73	.....	77	75,1

Claramente se ve que para índices de acetilo del aceite que d fieren sensiblemente, se encuentran valores de esta constante en lo ácidos que pueden considerarse como concordantes.

No es, pues, un distinto contenido en ácido ricinoleico de lo

eites el que condiciona los valores dispares del índice de acetilo, no el hecho de que esta constante no es reflejo del contenido en xiácido, que presenta bloqueada en mayor o menor extensión, según los casos, su agrupación hidroxílica.

En resumen. Las consecuencias que es posible deducir considerando críticamente las determinaciones realizadas por los distinos investigadores vienen también en apoyo de nuestra conclusión.

El hecho de que la unión que bloquea el grupo OH del ácido cinoleico se escinda en la saponificación alcalina, hace muy probable que se trate de una unión de naturaleza éster, ya que una nión éter sería estable a este tratamiento.

Podía tratarse de una unión oxídica con formación de ciclo, l como supone Barbot (16), para explicar los productos de escisón pirolítica del aceite de ricino.

Pero entre estas dos uniones posibles, habría una diferencia: unión éster se escindirá en la saponificación alcalina consumiendo álcali para esta escisión, mientras que la unión oxídica se abriría por simple hidrólisis, pero sin consumir álcali para ello.

Era, pues, muy interesante hacer la determinación cuantitativa de glicerina en los aceites de cornezuelo, ya que los valores ncontrados para este polialcohol, aparte del valor que en sí tienen, or referirse a un importante constituyente del glicérido, nos permitirían saber si efectivamnte aquella unión es de naturaleza éster.

En efecto. Es posible, como se sabe, calcular el tanto por ciento e glicerina presente en un glicérido a partir del índice de éster; , recíprocamente, partiendo de la riqueza en glicerina, calcular el alor de aquella constante, valores que para un glicérido normal y on las diferencias admisibles inherentes a los errores de método, eben ser coincidentes.

Si efectivamente la unión que bloquea el grupo OH del ácido cinoleico y que se escinde en la saponificación alcalina es de naturaleza éster, parte del álcali se habrá consumido en la rotura de sta unión, y el índice de éster calculado a partir de los valores determinados para la glicerina debe de ser inferior al que se halla por eterminación directa.

Y esto es, precisamente, lo que resulta de nuestras determinaiones.

Todavía es posible deducir algunas consecuencias de aspecto uantitativo al poner en relación, de una parte, los valores de los ndices de éster hallados por determinación directa y los calculados

a partir del contenido en glicerina ; y de otra, los valores obteni
sobre aquellos aceites para los índices de OH y para los conteni
en ácido ricinoleico respectivos.

La diferencia que para cada aceite existe entre ambos índices
éster (hallado directamente y calculado sobre el tanto por ciento
glicerina), corresponde, evidentemente, a una unión de tipo ést
que como tal consume álcali para su escisión y que no es la q
liga en el glicérido los grupos OH de la glicerina. La cifra que
presenta esta diferencia es claro que expresa también el número
miligramos consumidos por gramo de aceite en la rotura de es
unión.

A partir de los índices de OH de los aceites de cornezuelo h
mos calculado ya (pág.) el ácido ricinoleico existente en l
mismos que presenta libre su agrupación hidroxílica, y este val
deducido del ácido ricinoleico total contenido en aquellos glicé
dos y que obtuvimos por acetilación de los ácidos totales, nos
el tanto por ciento de aquel oxiácido que presenta su grupo O
bloqueado por alguna unión, unión que se rompe en la saponific
ción realizada para obtener, a partir de los glicéridos, aquell
ácidos.

Se comprende que partiendo de la cuantía de ácido ricinolei
que tiene su grupo OH bloqueado, es posible calcular los miligr
mos de KOH que son necesarios para romper esta unión del oxh
drilo ricinoleico.

Los resultados de este cálculo, que nosotros realizamos, los e
presamos también en miligramos de KOH referidos a gramo
aceite, para poder hacer deducciones comparativas.

Esta serie de valores, experimentales y de cálculo, se encue
tran resumidos en el cuadro siguiente:

Aceite	Indice éster hallado directamente	Indice éster calculado de por % glicerina	Diferencia	Miligramos KO calculados escisión unión
	I	II	III	IV
Industrial	156,13	105,35	50,78	60,58
I	135,25	96,57	38,68	30,57
II	119,34	73,71	45,63	40,75
Ricino	169,53	179,66	10,13	.....

A primera vista parecen existir discrepancias muy considerable
entre los valores que figuran en las columnas III y IV del cuad

erior y valores que, en último término, representan los valores oseguidos por distintos caminos experimentales para la cantidad álcali consumido en la escisión alcalina de la misma unión.

Sin embargo, no debíamos esperar una mejor concordancia en- ambas series de valores, ya que, aparte de los errores que pue- n existir en las otras determinaciones experimentales que sirven base a este cálculo, especialmente el índice de éster calculado a tir del contenido en glicerina, tiene en sí una exactitud muy res- gida. La razón de ello está en que se obtiene multiplicando un or experimental—y como tal susceptible de ser afectado de or—por un factor, 18,29, demasiado elevado. Es difícil, por tan- que exista una exacta correspondencia con el índice de éster, cho más exacto, que se halla por determinación directa, y es dente que estos errores vendrán reflejados en los resulta- finales.

Es interesante hacer notar que, a pesar de todo, aquellas dife- cias (las que existen entre los valores de las columnas III y IV), inferiores a la diferencia que existe entre los índices de éster dido y calculado) del aceite de ricino, diferencia ésta que, toman- aquel glicérido normal en su estructura como tipo de compara- n, puede ser considerada como error de método, dando a esta de- minación, no cabe duda, un sentido restringido.

Pero aun con estas limitaciones, creemos que estos razonamien- unidos a las determinaciones que ya consignamos de los índi- e de OH y contenidos de ácido ricinoleico de los aceites de cor- uelo; demuestran la naturaleza éster de esta unión que en los mos existe sobre el grupo OH del ácido ricinoleico.

Con carácter general, este hecho significa que el oxiácido exis- e en un aceite natural, como el de cornezuelo, presente esterifi- ado el grupo oxhidrilo del mismo, circunstancia que, según nues- os conocimientos, no había sido señalada hasta ahora.

Por otra parte, pone bien de manifiesto que el índice de hidro- lo (o acetilo) que se determina en las grasas y aceites para valo- ar los grupos OH existentes en los mismos, y en la mayoría de los os como expresión del contenido en oxiácidos, puede por aque- razón no corresponder a la riqueza en los mismos, de las grasas ceites, circunstancia que quedará aclarada al realizar la deter- nación de aquella constante química sobre los ácidos totales ob- dos del aceite o grasa respectivos.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedencia de los aceites estudiados.—Los tres aceites de cornezuelo e diados por nosotros proceden de cornezuelo gallego y nos fueron facilitados el Laboratorio Bioquímico «Miguel Servet», de Vigo, al que expresamos ni tro agradecimiento.

Aceite que se obtiene por extracción con éter de petróleo en la forma dustrial y cuyo disolvente se elimina, también en la industria, por calefacc a baño de vapor.

Otro aceite representa el retenido por el cornezuelo después de ser extra còn éter de petróleo en la forma habitual, y es extraído junto con los al loides con éter etílico. Referido al peso de cornezuelo tratado, representa 4,25 %.

Y, finalmente, el tercer aceite estudiado es la porción residual retenida el cornezuelo aun después de ser extraído dos veces con éter de petróleo, y extraído, también con éter etílico, junto con los alcaloides, dando un ren miento en aceite de 1 %, referido al cornezuelo tratado

El disolvente que todavía contiene tratamos de eliminarlo en los tres a tes, calentando éstos prolongadamente a vacío, en baño de agua cuya tem ratura no se dejó pasar de los 70° para evitar posibles alteraciones; pero aq disolvente es fuertemente retenido por el aceite y no es eliminado por este tamiento, como pudimos comprobar al realizar la destilación de los aceites cornezuelo.

Los caracteres organolépticos de los aceites, que en lo sucesivo y en gra a la brevedad designaremos por Aceite industrial, Aceite I y Aceite II, los siguientes:

Aceite industrial. Es un aceite de color rojo-pardo oscuro, que prese fluorescencia gris verdosa. Conserva, aun después del tratamiento reseña olor a éter de petróleo y el olor característico «sui generis» del cornezuelo, nos resulta difícil equiparar al de otra especie química.

Aceite I. Aceite más viscoso que el anterior, color más pardo y fluoresc cia menos marcada. Deposita algún residuo sólido que se separó por filt ción. En el tratamiento a vacío para eliminar las trazas de disolvente ma fiesta fuerte tendencia a formar espuma, tendencia que disminuye (dismi ción de la tensión superficial con la temperatura) al elevar la temperatu

Aceite II. Color rojizo, viscosidad intermedia entre los aceites indust y I y fluorescencia apenas perceptible. La tendencia a formar espuma en calefacción a vacío es también muy poco acusada.

Todos los aceites, después de este tratamiento previo, se conservan en mósfera de carbónico y fuera de la acción de la luz.

Los aceites I y II separan por la acción del tiempo porciones sólidas, paración que en el Aceite II es mucho más considerable: cuerpo sólido, ar rillo, que tiene todo el aspecto del colorante del aceite de cornezuelo.

El aceite de ricino, que simultáneamente fué estudiado por nosotros, es de venta farmacéutica, y, por lo demás, de muy buen aspecto en cuanto a pureza y estado de conservación.

Indice de acidez.—La técnica seguida para la determinación de esta constante es la habitual. De 5 a 10 grs. de substancia se disuelven en 30 cc. de una mezcla alcohol-éter, previamente neutralizada, valorando después con KOH N/10.

El indicador generalmente utilizado para esta valoración es la fenolftaleína. El color de nuestros aceites hace poco apropiado este indicador, con el que se dificulta mucho la observación del punto final. Por esta razón, empleamos como indicador azul alcalino 6-B en solución alcohólica al 2 %, indicador que, ya con carácter general, había sido ya aconsejado por algunos autores.

Los valores obtenidos por nosotros se consignan en el cuadro adjunto:

Aceite	Peso de aceite	KOH N/10 consumida	Indice de acidez	Valor medio
Industrial	6,1016	6,29	5,79	
	6,6920	7,10	5,95	5,87
.....	7,9371	74,55	52,70	
	7,6424	71,25	52,30	52,50
.....	6,9074	80,50	65,40	
	8,6412	101,02	65,58	65,49
Ricino	6,8729	10,25	8,36	
	6,3537	9,50	8,38	8,37

Indice de saponificación.—En las valoraciones que se realizan para la determinación de esta constante, utilizamos también como indicador azul alcalino 6-B. En lo demás la técnica seguida es la habitual. (Véase, p. ej., Otero Cenlle) (17).

Aceite	Peso de aceite	KOH N/2 consumida	Indice de saponificación	Valor medio
Industrial	1,5283	8,81	161,50	
	1,6662	9,67	162,50	162,00
I	1,7328	11,64	188,20	
	1,6733	11,19	187,30	187,75
II	1,8800	12,38	184,40	
	1,6506	11,19	185,50	184,90
Ricino	1,7772	11,31	178,20	
	1,6817	10,66	177,60	177,90

Indice de éster.—De las dos precedentes constantes se dejan deducir para los índices de éster de nuestros aceites los siguientes valores:

Aceite industrial	156,13
Aceite I	135,25
Aceite II	119,34
Aceite de ricino	169,53

Indice de iodo.—Son numerosos los métodos propuestos para la determi ción de esta constante. Entre ellos, y por las razones que recogimos, espec mente de dos trabajos críticos, R. Montequi (18) y Volmar y Wagner (1 hemos elegido el método de Hanus.

Existe una modificación a este método, la de Norris y Buswell (20), en que se reduce sensiblemente el tiempo de adición del halógeno, pero c para el caso de glicéridos en los que existe ácido ricinoleico, da valores b tante distintos de los obtenidos por el método Hanus «standard».

Posteriormente, y cuando ya habíamos realizado algunas determinacio por el método Hanus, leímos la publicación de Rosenbusch y Parker (21), la que se establecen variaciones de la técnica de Norris y Buswell que la hac aplicable a aquellos glicéridos que contienen ricinoleico.

No podemos aportar ninguna experiencia personal, y sólo con finalidad i formativa, y por no haberla visto recogida en la literatura nacional, hacem esta referencia.

En nuestras determinaciones seguimos la técnica que se describe en el tr bajo de Montequi, ya citado. He aquí los valores obtenidos:

Aceite	Peso de aceite	Tiosulfato N/10	Indice de iodo	Valor medio
Industrial	0,3747	20,89	70,80	
	0,4107	22,71	70,22	70,51
I	0,3181	21,92	87,51	
	0,3565	24,32	86,65	87,08
II	0,3873	25,37	83,25	
	0,3163	20,62	82,80	83,02
Ricino	0,4068	26,35	82,28	
	0,3471	22,71	83,12	82,70

Indice de hidroxilo.—En opinión de Otero Aenlle, que desde luego compa timos, los métodos de valoración de grupos OH en los que no se realiza separación de los derivados acetilados y que modernamente aparecen con preferidos, aventajan en sencillez a los clásicos de acetilo.

Dos técnicas, la de André (22) y la de Verley y Bölsing (23), resultan igua mente aconsejables, pero por ser escasas nuestras disponibilidades de piridin elegimos el método de André. La técnica operatoria fué tomada del traba de Otero (Otero, *loc. cit.*, pág. 38).

A continuación damos los resultados obtenidos por nosotros:

Aceite	Peso de aceite	KOH N/2 consumida	Indice saponificación ac acetilado	Valor medio	Indice de OH
ndustrial	1,6465	9,96	169,40	170,05	8,05
	2,2249	13,56	170,70		
.....	1,3420	10,47	219,20		
	1,4203	11,06	218,70	218,95	31,20
[.....	1,7942	13,19	205,84		
	1,6017	11,86	207,36	206,60	21,70
.icino	1,9063	23,43	344,25	343,70	165,80
	1,8699	22,92	343,15		

Residuo insaponificable.—Las distintas técnicas propuestas para la determinación de esta constante son ampliamente comentadas en el trabajo de Sanos Ruiz y Ernst (24). Ajustándonos a las normas que allí señalan, hemos realizado nosotros las determinaciones del residuo insaponificable.

Aceite	Aceite pesado	Peso del residuo	Por % de insaponificable	Valor medio %
Industrial	4,1687	0,0925	2,21	
	4,4124	0,0978	2,21	2,21
I	4,6912	0,1523	3,24	
	4,2990	0,1556	3,61	3,43
II	4,5886	0,1892	4,12	
	4,7767	0,1832	3,83	3,97
Ricino	4,1438	0,1005	2,42	
	4,0428	0,1000	2,47	2,44

Acidos totales.—En la solución de jabón que procede de la determinación del residuo insaponificable se lleva a cabo la cuantitativa de ácidos, habiendo previamente incorporado a aquellos líquidos los del lavado de los extractos etéreos con KOH acuosa N/2, que en la determinación de insaponificable se realizan.

El modo operatorio es el habitual (véase, p. ej., Otero Aenlle, *loc. cit.*). Y los valores obtenidos son los siguientes:

Aceite	Aceite pesado	Peso del residuo	Por % de ácidos	Valor medio %
Industrial	4,1687	3,3024	79,22	
	4,4124	3,5467	80,38	79,80
I	4,6912	4,0293	85,89	
	4,2990	3,7360	86,91	86,40
II	4,5886	3,7439	81,59	
	4,7767	3,9440	82,57	82,08
Ricino	4,1438	3,6887	89,02	
	4,0428	3,6086	89,26	89,14

Determinación cuantitativa de ácido ricinoleico contenido en los ácidos to tales.—Esta determinación cuantitativa, como ya queda consignado, fué re lizada también en el trabajo de Bodendorf y Reichner. Seguimos su métod de trabajo, que consideramos correcto.

Los ácidos grasos totales obtenidos se hierven durante una hora a llam suave con exceso de anhídrido acético. Se descompone el exceso de anhídrid por ebullición con agua durante una hora a baño de maría y luego se extra con éter. Los extractos etéreos se lavan con agua hasta que las aguas de la vado no den reacción frente al naranjado de metilo, se secan sobre sulfat sódico anhidro y se destila el éter a vacío, continuando la calefacción sobr baño de maría después de agotado el éter, para asegurar la eliminación de la trazas de este disolvente que pudieran ser retenidas.

Una cantidad exactamente pesada de los derivados acetilados se neutra liza con KOH N/2 frente a azul alcalino 6-B (el empleo de fenolftaleína com indicador de esta valoración, que reseñan los autores alemanes, dificulta ex traordinariamente la observación del punto final), enfriando exteriormente co hielo.

Se añaden después 25 c. c. de KOH alcohólica N/2, calentando a reflu sobre baño de maría durante media hora y valorando a continuación el ex ceso de álcali con ClH N/2.

De la cantidad de álcali consumida en la saponificación de los derivado acetilados, se calcula el contenido en ácido ricinoleico.

La tabla de valores adjunta resume las determinaciones llevadas a cab sobre los cuatro aceites objeto de nuestro estudio:

Aceite	Acetilados pesados	KOH N/2 consumida saponificación	Por % de ricinoleico en ácidos	Valor medio %
Industrial	2,0060	6,76	45,90	
	1,9550	6,80	45,50	45,70
I	1,7873	4,26	37,46	
	2,1460	5,55	38,56	38,01
II	1,9010	4,83	40,01	
	1,5621	4,04	40,78	40,39
Ricino	1,9587	10,76	92,59	
	2,4423	13,31	91,81	92,20

Determinación cuantitativa de glicerina.—De los numerosos métodos propuestos para la determinación de glicerina, los dos que fueron recomendados por la Comisión Internacional en 1911 (25) para la determinación de glicerina en glicerinas brutas (el de la triacetina y el de oxidación con dicromato), figurecen también en la literatura química como preferidos para la determinación de este polialcohol en grasas y aceites.

Comenzamos nosotros por ensayar sobre el aceite de ricino el método de la triacetina, siguiendo la técnica descripta por Lewkowitsch (26).

Sin embargo, obtuvimos siempre números bajos. Bajos con respecto al valor consignado en la literatura para este glicérido, y bajos también con respecto al contenido en glicerina que corresponde al índice de éster que hallamos por determinación directa.

Repeticiones meticulosas de la determinación conducían siempre a este error por defecto, que hubimos de considerar como sistemático y que hacían inadmisible esta técnica de trabajo. Pudimos ver que el resultado de esta experiencia personal estaba confirmado en el trabajo que sobre la exactitud del método realizan Tortelli y Ceccherelli (27).

Ensayamos el método de oxidación con dicromato siguiendo la técnica operatoria que se consigna en el Klein (28), con ligeras variaciones que en la misma introducimos.

No realizamos la concentración de los líquidos glicéricos defecados, que se recomienda, pensando que en la misma pueden producirse pérdidas de glicerina.

La segunda variante se refiere a la defecación. En el libro de Klein se dice que 5 c. c. del acetato básico de plomo son generalmente suficientes para que no se produzca más precipitación. Nosotros pudimos observar que indefectiblemente es necesaria una cantidad de acetato de plomo—preparado con arreglo a las normas del Klein—considerablemente mayor de la que se indica. Esto es que en las grasas y aceites la gran cantidad de sulfato potásico que se forma al acidular con sulfúrico 2N para liberar los ácidos de los jabones formados, más el que se forma en la neutralización del exceso de KOH puesta

para la saponificación de los glicéridos, exige una gran cantidad de a
de plomo para su precipitación.

Esta adición en cantidad de acetato de plomo debe tomarse en cons
ción desde dos puntos de vista.

En primer lugar, supone la adición considerable de un líquido que
realiza en el ensayo en blanco, lo cual destruye la igualdad que debe e
entre los ensayos en blanco y principal.

Y en segundo lugar, la formación abundante de sulfato de plomo or
un precipitado voluminoso que influye y ha de tenerse en cuenta en el
men de dilución.

Para evitar la diferencia que existe entre los ensayos en blanco y prin
medimos nosotros la cantidad de acetato de plomo que en cada caso es
cesario añadir a los líquidos glicéricos para que no se produzca precipita
y en el ensayo en blanco añadimos la cantidad proporcional de acetat
plomo que dé la misma concentración de esta sustancia.

Las determinaciones realizadas para los ensayos en blanco, verifican
no verificando esta adición de acetato de plomo, dan valores lo bastant
ferentes para que sea necesaria esta corrección, diferencia que de otro
se refleja, naturalmente, en los porcentajes que se calculan para la glice

Y debido a la masa de precipitado que se forma, lo que exigiría una
rrección de volumen, dejamos decantar los líquidos después de la preci
ción y filtramos los líquidos decantados por un filtro humedecido, sobre
matraz aforado de 500 c. c.

El precipitado se lava, agitando bien, con porciones sucesivas de agua,
son recogidas en el mismo matraz, llevando finalmente el volumen hast
señal de enrase. Así obtenemos los líquidos defecados, siguiendo en lo de
la técnica que el Klein consigna.

Comprobamos sobre el aceite de ricino que los números que se obti
con esta técnica para el contenido en glicerina deben ser considerados c
buenos, tanto en relación con los que para aquel aceite se consignan e
literatura, como comparativamente con los que se pueden calcular a p
del índice de éster que para este aceite se ha determinado.

He aquí los resultados de nuestras determinaciones:

Aceite	Aceite pesado	Tiosulfato N/10	Por % glicerina	Valor medio
Industrial	9,0780	4,02	5,83	5,71
	9,7528	4,14	5,59	
I	9,1738	3,57	5,12	
	9,4907	3,92	5,44	5,28
II	8,8520	2,86	4,26	4,03
	8,5572	2,47	3,80	
Ricino	9,3000	6,89	9,74	
	9,5315	7,18	9,90	9,82

CONCLUSIONES

1.ª Se determinan las principales constantes químicas de tres ceites de cornezuelo que son obtenidos de cornezuelo de centeno allego por extracciones realizadas en distintas condiciones.

2.ª A partir de los ácidos totales, por acetilación de los mismos y saponificación subsiguiente de los derivados acetilados, se determina el contenido en ácido ricinoleico. La comparación de los valores obtenidos con los que se determinan para los índices de OH, demuestra la existencia de una unión sobre el grupo oxhidrilo de aquel oxiácido con extensión que varía según el aceite de que se trate.

3.ª Las determinaciones cuantitativas de glicerina que se realizan, y los cálculos que se hacen tomando como base estos valores, los de los índices de OH, y el contenido en ácido ricinoleico, demuestran la naturaleza éster de esta unión.

Sección de Química Orgánica del Instituto "Alonso Barba" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Facultad de Ciencias. Santiago de Compostela.

BIBLIOGRAFIA

(1) WIGGERS: *Liebigs Ann.*, **1**, 1.929 (1832).
(2) HERMANN, J. C.: *Vierteljharschr. f. prakt. Pharm.*, **18**, 481 (1869
(3) LUDWIG, H.: *Archiv d. Pharm.*, **187**, 36 (1869).
(4) GANSER, J. B.; *Archiv d. Pharm.*, **191**, 195 (1870).
(5) RATHJE, A.: *Archiv d. Pharm.*, **246**, 692 (1908).
(6) ZELLNER, J.: *Ol und Fettindustrie*, **300**, a. (1920).
(7) DIETERLE, H.; DIESTER, H., y THIMANN, TH.: *Archiv d. Pharm.*, 171 (1927).
(8) MATTHES, H., y SCHÜLTZ, P.: *Archiv d. Pharm.*, **265**, 541 (1927).
(9) BAUGHMANN, W. F., y JAMIESON, G. S.: *Oil and Fat Industries*, (1928).
(10) MATTHES, H., y KÜRSCHNER, O. H.: *Archiv d. Pharm.*, **269**, 88 (1
(11) FIERO, G.: *J. Am. Pharm. Assoc.*, **22**, 608 (1935).
(12) SANTOS RUIZ, A.: AN. SOC. ESP. FIS. QUIM., **36**, 345 (1940).
(13) BENEDIKT: *Monatshefte f. Chemie*, **11**, 71 (1890).
(14) GRACIÁN Y TOUS, J.: AN. SOC. ESP. FIS. QUIM., **41**, 1.179 (1945).
(15) BARGER: «Ergot and ergotism». London, 1931, pág. 144.
(16) BARBOT, A.; *Bull. Soc. Chim.*, **2** (5.ª serie), 895 (1935).
(17) OTERO AENLLE, E.: Tesis doctoral. Madrid, 1943.
(18) MONTEQUI, R.: Inst. Esp. de Oceanografía, serie II, n.º 111 (1943)
(19) VOLMAR, M., y WAGNER: *Bull. Soc. Chim.*, 826 (1935).
(20) NORRIS y BUSWELL: *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **15**, 258 (1943).
(21) ROSENBUSCH, R., y PARKER, R.: *J. Soc. Chem. Ind.*, **64**, 211 (1945)
(22) ANDRÉ: *Bull. Soc. Chim.*, **37**, 535 (1925).
(23) VERLEY y BÖLSING: *Z. anal. Chem.*, **117**, 280 (1939).
(24) SANTOS RUIZ, A., y ERNST, J.: AN. SOC. ESP. FIS. QUIM., **39**, 529 (1
(25) Trabajos de la Comisión Internacional: *The Analyst*, 314 (1911).
(26) LEWKOWITSCH: «Technologie et Analyse Chimiques des Huiles Gr et Cires». París, 1929, pág. 653.
(27) TORTELLI y CECCHERELLI: *Annali de Chimica Applicata*, 1, 514 (1
(28) KLEIN, G.: *Handbuch der Pflanzanalyse. Specialle Analyse*, II/I,

SOBRE EL EMPLEO DE LA ASOCIACION SELENIO-ACIDO PERCLORICO EN LA DETERMINACION CUANTITATIVA DEL NITROGENO, SEGUN EL METODO DE KJELDAHL. I, *por* IGNACIO RIBAS MARQUÉS y FRANCISCO LÓPEZ CAPONT.

SUMMARY

The possible extension to the entire field of Organic Chemistry of the ethod based on the association «Selenium-perchloric acid», and applied follow- g the microanalytical technique proposed by Mr. Mallol in the Revista de Real Academia de Ciencias de Madrid, t. 39: book 2, pág. 224 to 226. 45 was studied, obtaining only good results for certain compounds (aniline drochlorate and ephedrine hydrochlorate).

We obtained unsatisfactory results for glycocoll, asparagine, aspartic acid, ginine hydrochlorate, acetanilide, antipyrine, caffeine, retamine, cinchonine drochlorate, hydrazine sulfate, ammonium oxalate, and ammonium sulfate.

Estábamos trabajando en la determinación cuantitativa de nitrógeno en harinas de pescado (en colaboración con don Arturo Modelón) usando el clásico método de Kjeldahl, cuando recibimos el número de la Revista de la Real Academia de Ciencias de Madrid correspondiente al tomo 39, cuaderno segundo del año 1945, en cuyas páginas 207 a 228, D. Angel Mallol García publica un documentado e interesantísimo trabajo sobre «Un método rápido de kjeldalización por la asociación catalítica selenio-ácido perclórico».

Con el empleo de esta asociación, y trabajando según la técnica que propone consigue el Sr. Mallol una extraordinaria rapidez en la combustión sulfúrica de la sustancia orgánica, llamada también kjeldalización, digestión, mineralización, no igualada por ningún otro método, verificándose esta operación en menos de cuatro minutos como máximo.

No obstante no aconsejar el uso por separado del selenio y del ácido perclórico, como agentes catalíticos de la kjeldalización, por producir pérdidas de nitrógeno, el primero por la descomposición que por la acción del calor experimental el selenito amónico que se forma, y el segundo por oxidar el amoníaco del sulfato amónico, el Sr. Mallol, en su trabajo demuestra que la asociación de los dos catalizadores citados es muy eficaz y que su empleo en la kjeldalización da resultados exactos si se utiliza la técnica operatoria que describe para efectuar la mineralización.

Explica el mayor efecto catalítico de esta asociación, por oxid se el selenio, por la acción del ácido perclórico hasta ácido selé co, mientras en su ausencia lo verifica solamente a ácido selenic mucho menos eficaz que aquél.

La sustancia a analizar se calienta con ácido sulfúrico conce trado adicionado de 0,05 grs. de selenio (1 c.c. de una disoluci al 5 % de selenio disuelto en ácido sulfúrico concentrado). La op ración se practica en un matraz kjeldahl que se calienta en posici vertical, agitándolo sobre una llama. Cuando el líquido se ennegr ce y comienza el desprendimiento de gases, con una pipeta 2 c. c. dividida en centésimas, se añade ácido perclórico concentr do (densidad, 1,61) *gota a gota* y lentamente, sin dejar de caler tar, agitando el matraz después de la adición de cada gota, hast que el líquido quede incoloro ; en este momento se apaga el mech ro, dando por terminada la mineralización. La operación dur unos minutos. Las restantes operaciones se realizan como en kjeldahl clásico, con la diferencia de suprimir el polvo de zinc la precipitación del mercurio como sulfuro, y usar en la valoració del amoníaco el excelente indicador compuesto de : rojo de met lo, 0,125 grs. ; azul de metileno, 0,08 grs. ; alcohol de 90°, 100 c. Dicho indicador produce un viraje perfecto aun usando disolucio nes centinormales.

El Sr. Mallol aplica el método en sus formas de macro y micr a subtancias sólidas, líquidas y disueltas en agua.

Usado en nuestro laboratorio por el Sr. Bodelón en las ha rinas de pescado, tan pronto como tuvimos conocimiento del mis mo, obtuvimos resultados prácticamente concordantes con los qu obtenía anteriormente empleando el kjeldhal en su forma clásica con la extraordinaria ventaja de realizar en unos minutos lo qu antes requería largo tiempo.

Posteriormente tuvimos necesidad de determinar nitrógeno líquidos procedentes de hidrolizar proteínas y, naturalmente, no propusimos hacer estas determinaciones mediante este rápido m todo, encontrándonos que nos conducía a números inadmisibles ello nos indujo a controlarlo aplicándolo a disoluciones prepara das con aminoácidos puros, obteniendo también números bajos discordantes.

Estimándolo de interés práctico, por la rapidez en poder ver ficar la kjeldalización, nos pareció conveniente estudiarlo un poc

tras unos investigadores recomiendan su empleo (2, 3, 5, 6, 3
55), Wicks y Firminger, 1942 (54), y Jonnard, 1945 (61), de
tran acarrea pérdidas de nitrógeno por oxidación del sulfato
nico.

La asociación selenio-ácido perclórico fué ya usada en el
do de Dupray, 1926 (8), trabajando con técnica totalmente d
a la del Sr. Mallol. La cantidad de sustancia correspondiente a
5 mgrs. de nitrógeno ó 1,5 a 3 c. c. de disolución de prote
5 % o de sus hidrolizados, se digieren a unos 90° con 3 c.
ácido sulfúrico, 500 mgrs. de sulfato potásico y 1 c. c. de ácid
clórico. Después de una hora se adicionan 50 mgrs. de óxido
nioso y 10 mgrs. de sulfato de cobre, y se continúa la dig
cinco a ocho horas o más en caso necesario.

Wicks y Firminger (54) y Jonnard (61) obtuvieron número
jos por pérdida de nitrógeno mediante este procedimiento.

Por el contrario, Pepkowitz, Prince y Bear, 1942 (55), obt
buenos números con la siguiente técnica: a 1 gr. de susta
adicionar 25 c. c. de sulfúrico concentrado, 10 grs. de sulfato
co y 1 c. c. de una disolución de oxicloruro de selenio al 1,2
sulfúrico concentrado. Calentar unos diez minutos sobre una
fuerte, dejar enfriar otros diez minutos y después enfriar comp
mente con agua y adicionar 10 gotas de ácido perclórico al 35
calentar con llama débil por debajo del P. E. diez a quince m
tos, hasta que la disolución se haya aclarado.

Pepkowitz y Shive, 1942 (53), en un micrométodo usando
nio y perclórico, trabajando de la siguiente manera, obtienen
nos números. Se calienta moderadamente durante los primeros
nutos y después fuertemente durante diez a quince minutos, la
cla de 10 a 15 mgrs. de sustancia, 1 c. c. de ácido sulfúrico co
trado y 0,5 c. c. de disolución de oxicloruro de selenio al 1,2
sulfúrico concentrado; después que la disolución adquiere un
claro-amarillento o rojizo, se enfría por completo con agua y a
dos gotas de ácido perclórico al 35 %, dejándolas caer directa
te en el líquido de digestión. Calentar suavemente por debaj
punto de ebullición hasta que el líquido se aclare y quede inco
lo que requiere de diez a veinticinco minutos.

Sreenivasan, 1934 (30), experimentó, con carácter genera
empleo de agentes oxidantes tales como peróxidos, permanga
dicromato, demostrando que usados en ligero exceso ocasionan
didas de nitrógeno.

Parece estar bien demostrado que en muchos casos la decoloración del sulfúrico no es criterio suficiente para decidir si la mineración ha terminado y se requiere continuar calentando un tiempo conveniente para que la transformación del nitrógeno orgánico en amoniacal sea cuantitativa, tiempo a determinar en cada caso; Whton, 1936 (39), Dalrympe y King, 1945 (60), Patel y Sreenivasan, 1948 (66).

Shirley y Becker, 1925 (62), demuestran, analizando derivados de la piridina, que el tiempo de digestión es de la mayor importancia. Usualmente, la digestión se prolonga 1,5 veces el tiempo necesario para alcanzar la decoloración del sulfúrico; pero aquí es necesario una calefacción adicional de tres a cuatro horas.

Chibnall, Rees y Williams, 1943 (58), y Jonnard, 1945 (61), demuestran que ciertos aminoácidos, polipéptidos y proteínas requieren doce a dieciséis horas de kjeldalización para dar la cifra próxima a la teórica, no obstante obtener rápidamente decoloración del ácido sulfúrico.

Los números defectuosos obtenidos en el método de Kjeldahl se han atribuído a dos causas: a la oxidación con producción de nitrógeno libre o sus óxidos y a la incompleta descomposición con formación de aminas que escapan a ulterior descomposición (1, 4, 7 35, 57, 66).

Mallol prueba la bondad de su técnica aplicándola en forma de micrométodo a los siguientes productos: caseína, harina, tupinambo, clorhidrato de anilina, leche de cabra, orina, leche en polvo y residuos de matadero, controlando el resultado obtenido, por comparación con el de otros métodos. En forma de micrométodo solamente comprueba con una disolución de clorhidrato de anilina. Como se aprecia, salvo para el clorhidrato de anilina, el método solamente ha sido probado para sustancias de tipo complejo, como lo de las harinas de pescado, para las que también obtuvimos resultados satisfactorios.

Para nuestro trabajo experimental hemos elegido la forma de micrométodo aplicado a sustancias disueltas en agua, ya que tratamos de determinar nitrógeno en disoluciones de hidrolizados de proteínas, y además, por ser muy importante esta determinación en líquidos biológicos, siendo también aplicable a todas las sustancias orgánicas solubles en agua, o en agua y unas gotas de ácido o de sosa. Mediante estas disoluciones estamos en condiciones de realizar microkjeldhals sin necesidad de disponer de microba-

lanza. Disolventes orgánicos no pueden utilizarse por la gran tidad de carbón que producen.

Preparada una disolución de concentración conocida se t dan 1 ó 2 c. c., o más si es necesario, al matraz kjeldhal, añade 1 c. c. de la disolución sulfúrica de selenio al 5 % (0,05 n de Se) y un volumen de ácido sulfúrico concentrado doble d disolución puesta a mineralizar. Se calienta dicha mezcla con l pequeña, y cuando el color ha alcanzado su punto máximo, se ga lentamente, y agitando al mismo tiempo una o más gota ácido perclórico, con lo que la mineralización termina rápidam Después de frío se agrega, resbalando por las paredes del c del balón kjeldahl 5 c. c. de agua destilada y se vuelve a cale con objeto de eliminar los indicios de cloro formados por des posición del ácido perclórico. Se une el balón al aparato de m destilación con vapor de agua y se trabaja en la forma habitua microkjeldahl.

En el cuadro que damos a continuación hemos resumido los sultados obtenidos con 14 sustancias solubles en agua o en dis ciones diluídas de ácido sulfúrico o de sosa. Se usaron de la dad «pura para análisis» de casas acreditadas, y las que no te esa calidad fueron recristalizadas por nosotros hasta pureza trolada. Antes de pesarlas se desecaron varios días a vacío s sulfúrico. Se tuvieron en cuenta los posibles errores de la pipe matraz aforado y el de los reactivos y de arrastre de sosa dur la destilación con vapor de agua, corrigiendo los resultados diante los correspondientes ensayos en blanco.

Substancia	Disolución	Volumen usado	Gastado SO_4H_2 n/100	Hallado N %	N % teórico
Glicocola	0,2716 grs.	2 cc.	1,34	1,79	18,67
	en 50 c. c. H_2O		5,66	7,57	
			9,80	13,11	
	0,2300 grs.	1 cc.	3,96	3,66	
	en 30 c. c. H_2O		12,09	11,06	
			9,68	8,85	
			18,56	16,98	
	0,4695 grs.	1 cc.	19,51	17,45	
	en 30 c. c. H_2O		18,42	16,47	
			19,83	17,74	

ıbstancia	Disolución	Volumen usado	Gastado SO_3H_2 n/100	Hallado N %	N % teórico	Error
ıgina	0,9105 grs.	1 cc.	22,78	17,51	18,67	— 1,16
	en 50 c. c. H_2O		23,03	17,71		— 0,96
			23,53	18,09		— 0,58
			23,03	17,71		— 0,96
			23,03	17,71		— 0,96
	0,4494 grs.	1 cc.	11,41	17,77		— 0,89
	en 50 c. c. H_2O		11,25	17,53		— 1,13
			11,75	18,31		— 0,35
vaspártico	0,5416 grs.	1 cc.	6,08	6,93	10,53	— 3,60
	en 50 c. c. H_2O		6,88	8,63		— 1,90
	alcalinizada con		7,33	9,47		— 1,06
	sosa.		6,98	8,93		— 1,60
drato de argi-		1 cc.	10,47	16,63	26,58	— 9,95
n	0,4405 grs.		7,28	11,57		—15,01
	en 50 c. c. agua		7,43	11,80		—14,78
			6,18	9,82		—16,76
tailida	0,1362 grs.	1 cc.	1,19	9,81	10,36	— 0,55
	en 50 c. c. agua		1,82	9,35		— 1,01
			1,71	8,78		— 1,58
			2,00	10,27		— 0,09
	0,1210 grs.					
	en 50 c. c. H_2O	2 cc.	3,03	8,78		— 1,58
drato de ani-		1 cc.	7,66	10,73	10,81	— 0,07
.....	0,5000 grs.		7,66	10,73		— 0,07
	en 50 c. c. agua		7,72	10,81		— 0,00
			7,66	10,73		— 0,07
drato de efe-		1 cc.	12,16	6,92	6,95	— 0,03
ria	1,2292 grs.		11,36	6,47		— 0,48
	en 50 c. c. agua		12,06	6,87		— 0,08
			11,86	6,75		— 0,20
			12,06	6,87		— 0,08
irina	0,5904 grs.	1 cc.	1,88	4,46	14,89	—10,43
	en 100 c. c. agua		1,70	4,03		—10,86
			1,50	3,56		—11,33
			1,88	4,46		—10,43

Substancia	Disolución	Volumen usado	Gastado SC_4H_2 n/100	Hallado N °/₀	N °/₀ teórico
Cafeína	0,7787 grs.	1 cc.	15,00	26,96	28,85
	en 100 c. c. agua		14,80	26,60	
Retamina	0,5070 grs.	1 cc.	4,78	6,60	11,19
	en 50 c. c. agua		5,58	7,70	
	acidulada con		4,14	5,71	
	sulfúrico.		5,03	7,77	
Oxalato amónico...	0,2865 grs.	2 cc.	13,08	15,97	19,72
	en 50 c. c. agua		13,75	16,79	
Sulfato amónico ...	0,4027 grs.	1 cc.	19,94	20,80	21,21
	en 30 c. c. agua		18,75	19,48	
			18,90	19,67	
			17,30	18,04	
Clorhidrato de cinconina		1 cc.	2,00	3,15	7,64
	0,4440 grs.		1,64	2,58	
	en 50 c. c. agua		2,64	4,16	
			4,14	6,53	
Sulfato de hidracina	0,5951 grs.				
	en 50 c. c. H_2O	1 cc.	No da amoníaco.		

Como puede apreciarse, el método ha dado buenos números c los clorhidratos de anilina y efedrina.

Como se deduce del resultado obtenido con oxalato amónico sulfato amónico se producen pérdidas de nitrógeno por oxidaci de la sal amónica.

Los grandes errores obtenidos con glicocola, clorhidrato de a ginina, antipirina, cinconina y retamina demuestran que adem de aquella pérdida ocasionada por el ácido perclórico existe una fectuosa transformación del nitrógeno de estas sustancias en s fato amónico que está de acuerdo con lo ya reseñado en la pa bibliográfica.

Sección de Química Orgánica del Instituto "Alonso Barba" del C. S. I. C. en la Facultad de Ciencias de Santiago.

BIBLIOGRAFIA

Villiers, Moreau y Talon: *Bull. Soc. Chim.*, 23, 308 (1918).
Mears y Hussey: *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, 1054-6 (1921).
Parker y Terrell: *J. Soc. Leathers Chem.*, 5, 380-4 (1921).
Fleury y Levaltier: *J. Pharm. Chim.*, 29, 137-47 (1924).
Hose: *J. of Biol. Chem.*, 64, 253 (1925).
Yoe: *Ann. Chim. Anal.*, 7, 193 (1925).
Gortner y Hoffman: *J. Biol. Chem.*, 70, 457 (1926).
Dupray: *J. Lab. Clin. Med.*, 12, 387 (1926).
Lauro: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 3, 401-2 (1931).
West y Braudon: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4, 314 (1932).
Tennant, Harrel y Stull: *Ind. Eng Chem. Anal. Ed.*, 4, 410 (1932).
Messman: *Cereal Chemistry*, 9, 357 (1932).
Rich: *Cereal Chem.*, 9, 118-20 (1932).
Crossley: *J. Soc. Chem. Ind.*, 51, 237 (1932).
Sandstedt: *Cereal Chem.*, 9, 156-7 (1932).
Beet: *Fuel.*, 11, 196 y 406 (1932).
Peters y Van Slyke: *Quantitative Clinical Chemical Methods* (1932).
Penau y Gauduchon: *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 15, 1.483 (1933).
Nyder y Hansen: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 409 (1933).
Koltajar: *Ztsch. f. Anal. Chem.*, 100, 104 (1935).
Ranedo: An. Soc. Esp. Fis. Quim., 31, 195 (1933).
Kurtz: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 260 (1933).
Osborn y Krasnitz: *J. Assoc. Official Agr. Chem.*, 16, 110-13 (1933).
Davis y Wise: *Cereal Chem.*, 10, 488-93 (1933).
Hartley: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6, 249 (1934).
Belov y Pakhoma: *Chim. Industrie*, 31, 300 (1934).
Snider y Coleman: *Cereal Chem.*, 11, 414 (1934)
Osborn y Krasnitz: *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 17, 339 (1934).
Beet: *Fuel.*, 13, 343 (1934).
Sreenivasan: *Ind. J. Agr. Sci.*, 4, 546 (1934).
Schmith y Paterson (1937).
Taufel, Thaler y Starke: *Angw. Chem.*, 48, 191-2 (1935).
Illarionow y Solowjeva: *Z. Anal. Chem.*, 100, 328-43, y 101, 254-7 (1935).
Poe y Nalder: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7, 189 (1935).
Kahane y Carreró: An. Soc. Esp. Fis. Quim., 33, 864 (1935).
Beet y Furzey: *J. Soc. Chem. Ind.*, 55, 108 T. (1936).
Belcher y Godbert: *J. Soc. Chem. Ind.*, 55, 108 (1936).
Gauduchon: *Ann. Chim. Anal.*, 18, 316 (1936).
Ashton: *J. Agr. Sci.*, 26, 239 (1936).
Ashton: *J. Soc. Chem. Ind.*, 56, 101 T. (1937).
Schmith y Paterson: *Analyst*, 62, 786 (1937).
Palfray: *Document. Sci.*, 6, 305 (1937).
Beet y Belcher: *Microchemie*, 24, 145 (1938).

(44) SADIVASAN y SREENIVASAN: *Biochem. Z.*, 296, 434 (1938).
(45) SREENIVASAN y SADASIVAN: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11, 314, y *Z. a Chem.*, 116, 244 (1939).
(46) LLOYD: *J. Int. Soc. Leather Trades Chem.*, 23, 275 (1939).
(47) BRADSTREET: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 657 (1940).
(48) WAGNER: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 771 (1940).
(49) RAUTERBERG y BENISCHKE: *Bodenk. Pflanzenernähr.*, 97, 105 (1941).
(50) BELCHER y GODBERT: *J. Soc. Chem. Ind.*, 60, 196-8 (1941).
(51) ACREE: *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 3, 648 (1941).
(52) TAYLOR y SMITH: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 437 (1942).
(53) PEPKOWITZ y SHIVE: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 914-6 (1942).
(54) WICKS y FIRMINGER: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 760-2 (1942).
(55) PEPKOWITZ, PRINCE y BEAR: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 856 (19
(56) OBDULIO FERNÁNDEZ y ORTIZ: *Rev. Univer. Madrid*, 2, 177 (1942).
(57) MEARS y HUSSEY: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13, 1,054 (1942).
(58) CHIBNALL, REES y WILLIAMS: *Biochem. J.*, 37, 354-9 (1943).
(59) BEET, BELCHER y GODBERT: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 746 (19
(60) DALRYMPLE y KING: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 403-4 (1945).
(61) JONNARD: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 246-9 (1945)
(62) SHIRLEY y BECKER: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 437-8 (1945).
(63) MILLER y HOUGHTON: *J. Biol. Chem.*, 159, 373-83 (1945).
(64) KAYE y WEINER: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 397-8 (1945).
(65) COLE y PARKS: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 61-2 (1946).
(66) PATEL y SREENIVASAN: *Anal. Chem.*, 20, 63 (1948).

PERDIDA DE VITAMINA C EN JUGOS DE DIVERSOS TIPOS DE NARANJAS DURANTE SU ALMACENAMIENTO, *por* José M.ª Viguera Lobo *y* José Castellote Ferrer.

Es indudable que la fuente más importante de vitamina C es el mo de los agrios.

Desde el punto de vista de la conveniencia y la economía, el en- sado en hoja de lata de estos zumos hace posible, para el públi- en general el tener a mano un excelente medio de adminis- ción de ácido ascórbico.

No es, pues, de extrañar la enorme importancia que puede te- r el estudio de las variaciones en el contenido vitamínico de di- rsas variedades de naranjas de esta región con relación al tiem- de almacenamiento, a temperatura ambiente, con vistas a la eva- ación del valor nutritivo de estos zumos.

Muchos han sido los investigadores que han estudiado la pér- da de ácido ascórbico en relación con otros factores: Moore, iederhold y Atkins (1) se ocupan de los cambios en la com- sición de los jugos de naranja y pomelo durante el proceso in- strial y almacenamiento subsiguiente de los productos envasa- s en vidrio y estaño; Scoular y Willard (2) estudian la pérdida ácido ascórbico al mantener abiertos los botes; Boyd y Peter- n (3) relacionan la pérdida de vitamina C con el oxígeno presen- y con la clase de bote utilizado (liso o esmaltado); Moore, Wie- rhold, Atkins y Mc Dowell ponen de manifiesto la retención de misma vitamina en zumos envasados en doce factorías de Flori- , mientras Wagner, Ives, Strong y Elvehen (5) hacen estudios milares en el mismo número de factorías de Texas. Ross (6) in- stiga el efecto del tiempo y la temperatura sobre el ácido ascór- co en zumos cítricos enlatados, y más tarde se han visto por iester, Braun y Pierce (7) y Lamb (8) otros factores que afectan pérdida de vitamina C en zumos de agrios en conserva.

El no haber encontrado en la bibliografía trabajo alguno en nde se estudie la influencia del tiempo de almacenamiento (a

temperatura ambiente) sobre el contenido de ácido ascórbico
zumos procedentes de diversas variedades de naranjas envasad
en botes de hoja de lata sin esmaltar nos indujo a llevar a cabo
presente trabajo.

Procedimiento de extracción del zumo y envasado.—Las var
dades de naranjas empleadas fueron: Navel, Blanca, Sanguina
Verna, todas ellas recolectadas en la zona naranjera de la provi
cia de Valencia.

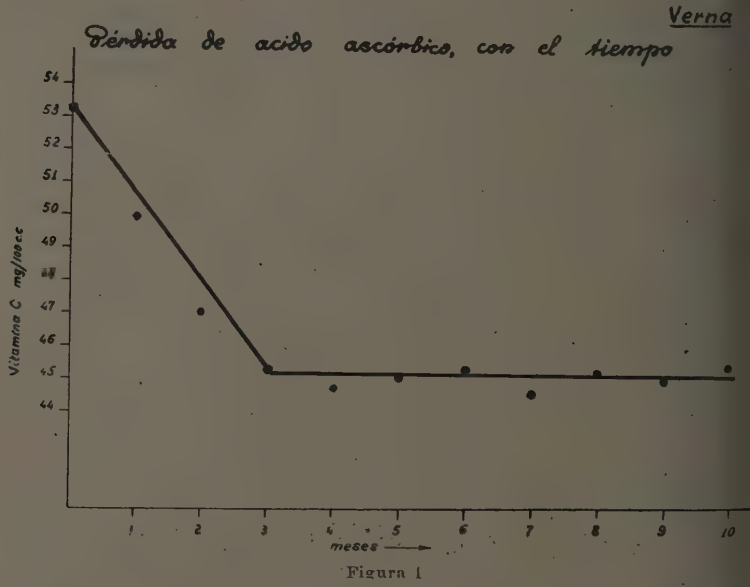


Figura 1

Primeramente la fruta, tras previa tría, se lavó con agua tib
y se cepilló. El fruto, perfectamente limpio, se dividió en dos m
tades por medio de un cuchillo circular, y cada una de las mitad
exprimidas manualmente sobre piñas. La pulpa gruesa y semill
fueron separadas por medio de un tamizador con agujeros cu
tamaño varía de 0,4 a 0,7 mm. Después de tamizado, el jugo pa
a tanques de almacenamiento de aproximadamente 800 litros de c
bida, con agitador de fondo (al objeto de hacer una mezcla unifo
me del jugo); de aquí al desaireador, y últimamente al pasteu
zador, en donde se le somete a unos 100° C. durante un período
tiempo muy corto. Del pasteurizador y automáticamente, se llen

botes de hoja de lata, los cuales se enfrían inmediatamente por dio de una lluvia de agua fría. Todo el material en contacto con zumo es de acero inoxidable.

Muestras y análisis.—Cada análisis se llevó a cabo sobre un e de cinco botes, haciendo de todos ellos una muestra media. s análisis de estas muestras se hicieron cada quince días.

Control de temperatura.—Se tomaron diariamente las tempera- ras en el almacén, a la misma hora y con termómetros de máxi- y mínima. La temperatura máxima registrada fué de 39° C. en mes de julio.

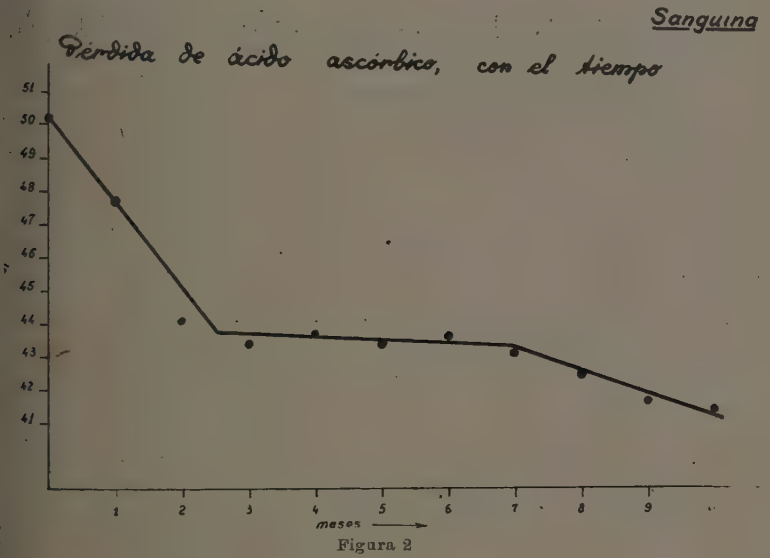


Figura 2

Determinación de la vitamina C.—El ácido ascórbico se ha de- rminado por valoración con iodo según el método de Stevens (9). e colocan 20 c. c. de jugo natural en un erlenmeyer de 250 c. c., que se agregan 4 c. c. de ácido sulfúrico 12N. Se añade iodo 01N (preparado diluyendo una solución 0,1N en el momento de empleo) hasta un exceso de 2 ó 3 c. c.; se deja en reposo unos einta segundos para que la reacción sea completa. Se deja caer ntonces gota a gota solución de tiosulfato 0,01N (preparada de na solución 0,1N) hasta desaparición del color amarillo del iodo y n ligero exeso. Añádanse entonces 3 c. c. de una solución de al- idón al 0,5 % y se alcanza el punto final agregando iodo.

La diferencia entre los c. c. gastados de iodo y tiosulfato m
tiplicada por 0,044 da el contenido en mgrs. de ácido ascórb
por c. c.

Por la dificultad de adquisición del 2-6 diclorofenolindofen
sólo hemos realizado un análisis con este colorante, siguiendo
técnica de Strohecker y Vaubel (10) como comparación con el
Stevens; se encontraron pequeñas diferencias. Como consecuen
de ellas hemos llegado a la conclusión de que el método de Steve
es lo suficientemente exacto, y tiene la ventaja de que las soluci

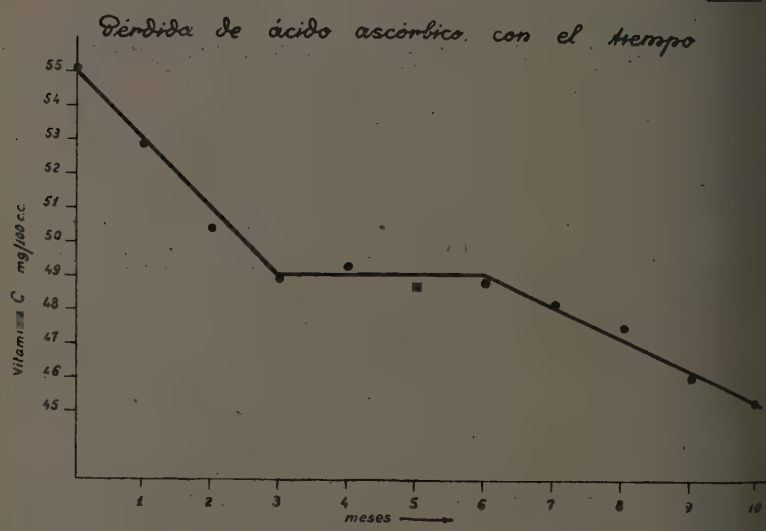


Figura 3

nes son estables y los reactivos se encuentran con facilidad en
comercio.

Técnica de Strohecker y Vaubel.—Valoración de la solución d
lorante. Se pesan de 0,16 a 0,17 gramos de 2-6 diclorofenolindof
nol, que se suspenden en 100 c. c. de agua destilada templada.
reactivo se disuelve fácilmente, a excepción de las impurezas.
filtra entonces a un matraz aforado de un litro y se completa c
agua destilada. Esta solución se conserva bastante bien en la n
vera hasta unas cuatro semanas.

Para contrastarla se prepara una solución 0,01N de sal de ...rh, pesando exactamente 3,9215 gramos y diluyendo hasta un ...o; conviene agregar 40 c. c. de ácido sulfúrico 0,5N para que ...solución se conserve mejor.

Para realizar la valoración del colorante se ponen en un erlen...yer 10 c. c., a los que se agregan 5 c. c. de una solución satu...da de oxalato sódico; desde un microbureta se deja caer la so...ión ferrosa hasta que el color azul pase a amarillo pálido. El ...tor de la solución colorante es igual al número de c. c. de solu...n ferrosa gastados.

Blanca

Pérdida de ácido ascórbico, con el tiempo

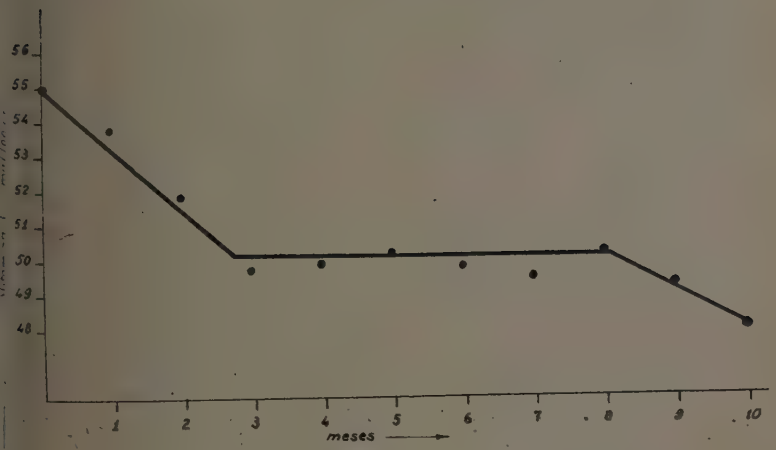


Figura 4

Valoración de la vitamina C en el jugo de naranja.—A 5 c. c. ...jugo de naranja se agregan unas gotas de solución saturada de ...cetato sódico para que el pH sea de 5,5 a 6, ya que realizamos la ...loración al azul. Se deja caer lentamente la solución colorante ...sta aparición de un color azul grisáceo que indica el final de la ...loración. 1 c. c. de solución colorante 0,001N equivale a 0,088 ...iligramos de ácido ascórbico.

Sólidos solubles.—Esta determinación se realizó con un refrac...metro Zeiss Abbe y según la técnica de Stevens y Baier (11).

El método refractométrico para la determinación de sólidos
iubles da resultados bajos cuando se comparan con los obteni
con un aerómetro Brix, que es el que se emplea generalmente en
industria de agrios para la determinación de sólidos solubles;
ello cuando se emplee el refractómetro es necesaria una correcc
que ha sido estudiada minuciosamente por Stevens y Baier (*lo
ción citada*).

La técnica seguida ha sido: filtración del jugo a través de
lienzo y en el filtrado se determina el índice de refracción a 20°
de este valor se deducen los grados Brix o gramos de sacar
por ciento mediante la International Scale of Refractive Indices
Sucrose Solutions (12); para obtener sólidos solubles hay que ag
garle la corrección dada en la tabla de Stevens y Baier, que se
duce de la determinación de acidez.

Acidez.—Se determinó con NaOH 0,1N, empleando fenolfta
na como indicador y expresando los resultados como ácido cítr
anhidro.

En todas las muestras se ha determinado acidez y sólidos so
bles y no se ha podido notar variación alguna durante el perío
de almacenamiento.

Damos a continuación los datos acerca de acidez y sólidos
lubles de las cuatro variedades de naranja estudiadas:

Variedad	Acidez, gr/100 c. c.	Sólidos solubles
Blanca	0,84	13,25
Navel	0,64	13,3
Sanguina	0,77	12,10
Verna	0,68	12,75

Retención durante el almacenamiento.—En todos los casos
estudio de retención de ácido ascórbico durante el almacenamie
se han tenido en cuenta diversos factores que puedan afectar el c
tenido en vitamina C, como hemos tenido ocasión de señalar
principio de este trabajo, pero en ninguno se ha considerado co
tal factor la variedad de naranja estudiada.

En la tabla siguiente damos datos sobre el contenido vitamí
co C durante once meses de almacenamiento a temperatura a
biente (bien entendido que los valores mensuales son medias

s análisis correspondientes a los días 1 y 15 de cada mes) de las ıtro variedades de naranja estudiadas.

Pérdida de ác. ascórbico con el tiempo, mg/100 cc.

Mes	Blanca	Navel	Sanguina	Verna
original	54,9	55,1	50,2	53,2
1	53,7	52,9	47,7	49,8
2	51,8	50,4	44,1	47,0
3	49,7	49,0	43,4	45,2
4	49,9	49,3	43,7	44,7
5	50,2	48,7	43,4	45,0
6	49,8	48,8	43,6	45,2
7	49,5	48,2	43,1	44,5
8	50,2	47,5	42,5	45,1
9	49,3	46,1	41,7	44,9
10	48,0	45,3	41,4	45,3

Así, pues, las retenciones de vitamina C de los jugos conserva- s en bote de hoja de lata ha sido :

Blanca	87,43 %
Navel	82,21 %
Sanguina	82,47 %
Verna	85,15 %

Vitamina C % perdida a los tres y once meses de almacenamiento

Variedad	3 meses	11 meses
Blanca	9,5	12,57
Navel	11,0	17,79
Sanguina	13,5	17,53
Verna	15,0	15,0

CONCLUSIONES

1.ª La variedad de naranja Blanca es la que más ácido ascór- ›o retiene durante los once meses de almacenamiento, pues al final l este período conserva todavía el 87,43 % del originai ; le sigue ontinuación la Verna y por último la Sanguina y Navel.

2.ª Todas las variedades estudiadas presentan la mayor par de su pérdida vitamínica en los tres primeros meses.

3.ª La variedad Verna sufre, prácticamente, en los tres pr meros meses la pérdida de ácido ascórbico que se registra al fin de los once meses de almacenamiento.

4.ª Durante el período de almacenamiento de once meses n se ha notado variación en sólidos disueltos y acidez.

RECONOCIMIENTO

Agradecemos a Frutos Españoles, S. A., la colaboración qu nos ha prestado en la realización de este trabajo.

Instituto "Alonso Barba" de Química.
Laboratorio de Química Orgánica
de la Universidad de Valencia.

BIBLIOGRAFIA

(1) *Fruit Products*, 23, 9, 270 (1944).
(2) *C. A.*, 39, 5.351 (1945).
(3) *Ind. Eng. Chem.* Abril, 370 (1945).
(4) *The Canner*, 9, 24 (1944).
(5) *Food Research.*, 10, 469 (1945).
(6) *Idem*, 9, 27 (1944).
(7) *Food Ind.*, 17, 742 (1945).
(8) *Ind. Eng. Chem.*, 38, 860 (1946).
(9) Idem *An. Ed.*, 10, 269 (1938).
(10) GSTIRNER: «Métodos físico-químicos para la determinación de vitam nas», pág. 135. Ed. Marín, 1944.
(11) *Ind. Eng. Chem. Ann. Ed.*, 11, 447 (1939).
(12) «Official and tentative methods of analysis of the Association of Offici Agricultural Chemists», pág. 825. 6.ª ed., 1945.

SOBRE EL ACEITE ESENCIAL DE «MENTHA PIPERITA L.» NTRIBUCION AL ESTUDIO DE SUS REACCIONES CROMATICAS. NOTA PRIMERA, *por* C. Fernández Cabrera.

SUMMARY

As we consider that all new light that can be thrown on the factor or tors that are responsible for the chromatic reactions of the essential oil of ntha piperita, and also on the internal mechanism of these reactions, it of at interest on account of their analytical application, we have studied the ctions described by Polencke, Ihl, Rosenthaler, Ekkert and Fernández Ca-ra and for the first time for this essential oil, those which take place bet-en sulphuric acid in alcohol medium, and several fractions of an Italian at oil, the purity of which was tested, having reached the following con-sions:

A. There is proof as to the existence of a compound, the composition of ich is yet unknown, and which produces a fundamental chromatic nue, sic color of the reaction, and as to that of those which form secondary co-ations.

B. Certain components of the essential oil act on the reactiong agents l on the active substances slowing up, modifying or stopping the chromatic ocess.

C. The factor or factors responsible for the fundamental reaction are nd in those fractions of the essential oil that distill off at 200° and 210° l normal pressure.

Considerando que el valor analítico de una prueba o ensayo au-nta con el conocimiento de la causa que produce la reacción y proceso según el cual aquélla se verifica, y estimando, por tan-que tales conocimientos aplicados a las reacciones coloreadas de s aceites esenciales contribuirán a determinar la especificidad que s duda muchas de ellas deben poseer, a la par que su estudio em-rico, hemos creído oportuno realizar una serie de trabajos enca-inados a descubrir los compuestos causantes de las mismas, así mo el mecanismo de reacción que les da origen, ya que, en este ntido, no tenemos conocimiento de que hayan sido realizados sta la fecha con la debida amplitud y detenimiento que el caso quiere.

Han sido objeto de estudio en la presente ocasión algunas reac-nes cromáticas que los aceites esenciales de *Mentha Piperita* L. oducen frente a ciertos reactivos. Hemos elegido para ello el acei-procedente de la variedad *rubescens* cultivada en Mitcham (Ingla-rra) y aclimatada desde hace más de treinta años en Italia y por lo denominada *Italo-Mitchan*, por ser la que da reacciones más vas y la mejor estudiada. Han sido, asimismo, empleados los activos con los cuales se consiguen las reacciones más caracterís-

ticas. Cumplen esta condición las que se obtienen con el ácido trico y el acético, con la sacarosa en medio clorhídrico alcohól con la vanillina en medios clorhídrico y sulfúrico, con hidrato cloral en medio sulfúrico y el ácido nítrico y, finalmente, el ác sulfúrico en medio alcohólico.

Para realizar el estudio propuesto hemos fraccionado el ac esencial precitado utilizando una muestra de reconocida pureza lando las diversas fracciones según la naturaleza química de componentes para de esta forma determinar mejor la acción de especies químicas empleadas como reactivos. Así, hemos separ siete fracciones; la primera podríamos denominarla *alifática,* contener todos los compuestos conocidos como componentes de esencia que poseen cadenas lineales; segunda, terpénica; una cera, por ser la menos conocida, la cuarta quinta y sexta con tuyen, respectivamente, la mentónica, mentólica y la integrada los ésteres acético e isovaleriánico del mentol, y, por último, sesquiterapénica que nos ha quedado como residuo.

Cada una de las fracciones recogidas ha sido estudiada aisla mente y sometidas a la acción de cada uno de los reactivos an reseñados, llegándose así a establecer analogías y diferencias nos han llevado a conclusiones no definitivas, pero sí muy inte santes que marcan las directrices a seguir en posteriores trabaj

PARTE EXPERIMENTAL

La muestra sometida a estudio preséntase en forma de un líquido lige mente amarillo-verdoso, casi incoloro; muy movible, con intenso olor a planta de donde procede, con una nota olfativa peculiar de esta clase de es cia, como a «goma de mascar»; su sabor es mentoláceo agradable.

Sus características físico-químicas son:

$d_{15°}$	0,9089
α_D^{20}	—13,12°
$n_{D°}^{20}$	1,46215
1 A	0
1 E	15,55
1 EA	231,7
Esteres (en acetato mentilo)	5,5 %
Mentol total	78,07 %
Mentol libre	73,82 %
Mentona (met. Power y Kleber)	13,94 %
Solubilidad a 20°:	4 vol., en alcohol de 70 %

esponde, pues, a un aceite de óptima calidad comprendido entre los caracs admitidos (1).

Fueron fraccionados 100 gr. en balón de destilación fraccionada a presión naria.

RESULTADO

ervalo de ebulli-ón a 760 m/m	Cantidad	d_{15}	α_D^{20}	n_D^{20}	Solubilidad en acético cristal
Hasta 147°.	1,4 gr.	.....	.....	1.4616	poco soluble
147°-192°.	21,3 »	0,8917	—8° 4'	1.4629	soluble
192°-202°.	11,4 »	0,8830	.....	1.4585	soluble
202°-210°.	34,6 »	0,9032	—9°16'	1.4605	soluble
210°-220°.	21,1 »	0,8981	—14°8'	1.4613	soluble
220°-234°.	4,7 »	.....	.....	1.4729	soluble
Residuo...	5,5 »	.....	.....	1.4893	insoluble

Dada la pequeña cantidad de algunas fracciones no nos ha sido posible deminar todas sus constantes.

Hemos creído de interés, por razones que se justifican más tarde, hacer un dio más amplio de la fracción IV. Esta daba:

I. E.	32,1		
I. E. A.	238,9	Mentol libre	72,16 %
Esteres	11,4 %	en acetato de metilo.	Mentol libre

Reacciones coloreadas.—Ensayo de Polenske-Boucher (2).—Es la oficial de F. E. VIII 1930 y de la *British Pharmacopeia,* 1932; la técnica empleay los resultados obtenidos fueron los siguientes: A 1 c. c. de ácido acético ial se agregan 5 gotas de aceite esencial y una gota de ácido nítrico conrado; al cabo de treinta minutos aparece la coloración.

cción I.....	Coloración roja violácea que pasa a vino de Burdeos y luego roja, que va tornándose azulado y después azul violado, y violeta intenso con fluorescencia roja. Pardo rojizo a las cuarenta y ocho horas.
cción II.....	Rojo intenso, que pasa a azul violado y violeta con fluorescencia.
cción III....	Como la anterior, pero pasa a verde a las setenta y dos horas.
cción IV....	Rojo intenso con fuerte fluorescencia azul.
cción V.....	Como la anterior.
cción VI....	Pardo, que pasa a pardo rojizo a las ocho horas y lentamente a rojo violado.
cción VII...	Coloración parda con débil reacción positiva a las dos o tres horas. Pardo rojizo a las cuarenta y ocho horas.

Operando con soluciones alcohólicas de esencia a las cuarenta y ocho h desaparece la coloración.

Ensayo de Ihl (3).—Técnica: Se calienta a 60° en baño-maría una me de 0,2 gr. de esencia (3 gotas), 2-3 c. c. de alcohol de 95% y 0,5 c. c. de á clorhídrico concentrado.

En nuestro caso se obtuvo:

Fracción I..... Azul, que pasa a violeta y violeta-rojizo.
Fracción II..... Violeta, que pasa a violeta rojizo y azul.
Fracción III.... Violeta, que pasa a violeta rojizo.
Fracción IV.... Azul, que pasa a violeta y violeta rojizo.
Fracción V..... Coloración azul, que persiste aún a las veinticuatro ho
Fracción VI..... Rojizo, que pasa a violeta y después negro.
Fracción VII... Coloración gris, que al prolongar la calefacción pas pardo-café.

Prueba de Rosenthaler (4).—Técnica: A 1 c. c. de solución de vainillin 1 % en alcohol de 95-96 % se agrega 1 c. c. de ClH concentrado y unas g de esencia. Se obtuvo:

Fracción I..... Coloración roja intensa al cabo de unos minutos.
Fracción II y III. Idem.
Fracción IV y V. Idem, muy intensa.
Fracción VI..... Rosa, que pasa a violeta y azul a las veinticuatro horas
Fracción VII... Rojo, que pasa a violeta.

Prueba de Ekkert (5).—Técnica: A 2 gotas de esencia se agrega 1 c. c solución de vanilla al 10 % en alcohol y 6 gotas (0,3 c. c.) de ácido sulfú concentrado.

Fracción I..... Coloración rosa, que pasa a violeta y azul claro.
Fracción II..... Coloración rojo oscuro, qué pasa a violeta oscuro.
Fracción III.... Rojo oligisto intensísimo, que inmediatamente se torna violeta oscuro.
Fracción IV..... Color rojo oscuro, que pasa a violeta oscuro.
Fracción V..... Rojo algo violáceo intenso, que se transforma en rojo leta intenso.
Fracción VI..... Rojo violáceo intenso, que se torna violeta intenso y lu azul oscuro.
Fracción VII... Coloración roja intensa que pasa a violeta oscuro.

Tiempo de observación: Unas tres horas.

Pruebas al hidrato de cloral y ácido nítrico.—a) En presencia de alcohol lico; b) sin alcohol. Las técnicas respectivas han sido descritas recientem te por nosotros (6).

Prueba a):

Fracción I..... Violeta, que pasa a gris verdosa sucio con fluo cencia roja.
Fracción II y III..... Coloración azul.
Fracción IV..... Coloración azul muy intensa.
Fracción V..... Coloración azul intensa.
Fracción VI y VII.... Pardo oscuro.

rueba b): Después de cinco-diez minutos en baño maría a 60° dió:

ión II..... Coloración azul pálido, que pasa a azul más intenso.

ión III..... Coloración azul, que pasa a azul verdoso y verde intenso.

ión IV..... Idem, pero muy intenso.

ión V..... Coloración ligeramente verdosa.

ión VI y VII.... Se colorea en rojizo, que pasa a pardo sucio.

nsayo al ácido sulfúrico.—Esta prueba ha sido aplicada por Szanger (7) y temente por nosotros (8) al estudio de los aceites de clavo. La técnica hora empleamos difiere de la descrita por el autor citado y por nosotros quella ocasión. Es la siguiente: Se disolvieron 2 gotas de la fracción de esencial en 1 c. c. de alcohol y se agregan 6 gotas (unos 0,3 c. c.) de sulfúrico concentrado agitando ligeramente para mezclar los líquidos. sta forma fueron obtenidas diversas coloraciones según la fracción.

ión I..... Líquido violáceo, que pasa a violeta y violeta rojizo.

ión II..... Líquido azul, que pasa a violeta con fluorescencia azul y luego a violeta oscuro. Estas coloraciones violetas, al igual en este caso como en otras reacciones, no es que el líquido presente en realidad tal color, sino que éste es rojo con una fuerte fluorescencia azul, que al observar por transparencia a la luz diurna, que es a la que han sido efectuadas todas las pruebas experimentales, produce el efecto de la yuxtaposición de ambas coloraciones, dando la referida tonalidad; pero si se observa a la luz artificial, muy rica en radiaciones amarillas, aparece la tonalidad roja en toda su intensidad; también de esta forma, y por reflexión, aparece más marcada la fluorescencia azul.

ión III... Líquido amarillo que vira a violáceo y violeta con fluorescencia (rojo con intensa fluorescencia, azul según acabamos de ver) muy intensa.

ión IV.... Coloración azul celeste, que pasa a azul violáceo y violeta.

ión V..... Coloración azul violado y violeta.

ión VI.... Líquido amarillo claro persistente, aun a veinticuatro horas.

ión VII... Color violáceo, que vira a topacio y a pardo.

l tiempo de observación fué de tres horas aproximadamente.

ometida la esencia primitiva en examen a las reacciones precedentes, fueobtenidos los siguientes resultados:

nsayo Polenske-Boucher.—A los treinta minutos se produce una coloraazulada que pasa a azul-violado y después azul con fluorescencia cobriza.

nsayo de Ihl.—Da una coloración azul, que pasa a violeta, verde y pardo.

ueba de Rosenthaler.—Coloración rosa, que pasa a roja y roja violeta intenso.

ueba de Ekkert. — Coloración roja oscura intensa que inmediatamente violeta oscuro muy intenso.

Reacciones de Fernández Cabrera.—a) Coloración verde.

b) Coloración verde, que pasa a rojo oscuro.

Prueba al sulfúrico.—A los pocos minutos se tiñe el líquido de un r que se intensifica, y al cabo de una hora pasa a azul intenso y después eléctrico.

DISCUSION

El examen de las características de las fracciones demuestra, como lógico suponer, que algunos compuestos, como la mentona, mentol y el é mentilacético, merced a la influencia de otros y a su elevada volatilidad, san en fracciones más avanzadas que las que les corresponde por su p de ebullición. Así, el estudio de la fracción IV nos arroja un contenido ésteres del 11,4 % y el 72,2 % de mentoles no esterificados, es decir, un de 83,5 % de la fracción, cuyo 16,4 % restante es ocupado por los comp tos cetónicos, lo que corresponde a 3,9 gr., 24,9 y 7 gr. % sobre el a esencial, o, lo que es igual, a los 3/5, 1/3 y 1/2 del porcentaje total en teres, mentol y mentona, respectivamente. Esto no supone un caso extr ni anormal, sino frecuente en esta clase de operaciones, máxime cuando trabaja a presión ordinaria, y no es raro el caso de la extracción de un c puesto de una fracción lejana respecto a su punto de ebullición.

Los hechos expuestos explican toda anomalía que en el cuadro de las racterísticas de los productos de desdoblamiento pudieran encontrarse.

Parecerá resultar obvia la anterior exposición, pero ello es de gran lidad para el esclarecimiento de los fenómenos que se presentan o pudi presentarse.

Examinados uno a uno los cuadros que reseñan los resultados halla n cada una de las reacciones, se observa la existencia de una colora que podríamos denominar fundamental y otras accesorias, siendo muc veces aquélla distinta de la que el reactivo produce sobre la esencia. T bién se observa una aceleración en la aparición de las coloraciones en t aquellos casos en que éstas no se manifiestan inmediatamente. Todos e fenómenos pueden ser puestos en evidencia estudiando el cuadro corres diente al ensayo de Polenske, por ejemplo, en cuyo caso particular la más pida formación del color podría ser debida a que en el proceso de oxida que realiza el ácido nítrico, el oxígeno, en lugar de saturar primero los g pos fácilmente oxidables (aldehídico, etilénico, etc.), pasa directamente a accionar con el compuesto origen de la cromorreacción.

Si se observan otros cuadros, y aun el mismo citado, se ve que, ade de la tonalidad cromática fundamental, existe también muchas veces, en punto alejado de ella, otra también fundamental, como acontece con las r ciones que produce la vainillina, cuya coloración roja obtenida con casi to las fracciones contrasta con la azul que producen las últimas, lo que muestra la existencia de más de un compuesto «cromógeno», caso bast

ralizado y fácil de prever. Estos cromógenos contribuyen en conjunto, ndiendo sus coloraciones propias, a la aparición de un color único con e parece teñido el aceite esencial primitivo cuando se le hace reaccionar. e esta manera se explica fácilmente el hecho de que varíen las tonali- cuando operando sobre una misma esencia y con los mismos reactivos rían las proporciones de éstos, su orden de adición, el medio en que se y la concentración: se pone uno de los cromógenos en condiciones de ionar más fácilmente que el resto, o expresado de otro modo, se hacen far sus agrupaciones lábiles frente a la afinidad de los reactivos.

sto también nos explica la parte que a dichos cromógenos corresponde l mecanismo de la transición de matices y tintes, los cuales irán apa- ndo según vayan reaccionado, primero unos y después otros, todos los os que hemos llamado cromógenos, según su distinta capacidad reaccio- frente a los diversos reactivos, sin olvidar, no obstante, que también ribuyen a los referidos cambios cromáticos la presencia de núcleos cro- os que aumentan su edificio molecular por adición de agrupaciones au- omas.

simismo, es lógico suponer la existencia de materias que impiden la for- ión de coloraciones, aun de aquellas que se tienen como específicas; tal tece con la cromorreacción azul que el d-cadimeno produce con el ácido rico (9) (10), siendo aquel sesquiterpeno un componente normal del aceite henta descubierto primeramente por Fluckiber y Power (11) en la esencia nenta inglesa.

n el caso de que las cosas ocurrieran de una forma sencilla, la especie nica originaria de las cromorreacciones del aceite esencial en estudio apa- ría aislada en la fracción correspondiente a su punto de ebullición, y esta ción, y no otra, daría positiva la prueba cromática; mas como quiera tal hipótesis no se cumple por razones ya expuestas y por otras que no mos necesario indicar, varios de los productos de fraccionamiento darán acción tanto más intensa cuanto mayor sea su contenido en la especie nica que la origina. Así es, en efecto, según hemos podido comprobar iante el estudio de los resultados habidos aplicando cada prueba colo- a a las diversas fracciones obtenidas, si bien, y por las razones expuestas edentemente, no ocurre el fenómeno con la regularidad que era de de- pero se observa que *en todos los casos sin excepción* la tonalidad cro- ca más intensa corresponde a las fracciones reseñadas como III y IV y V, de donde se deduce que la porción que destila en el intervalo 202° 0° a la presión de 760 mm. de Hg contiene la sustancia buscada.

iendo nuestro objeto el estudio de lo que hemos dado en llamar *tonalidad ática fundamental*, prescindimos por el momento del examen de los otros res que puedan motivar procesos coloreados secundarios.

CONCLUSIONES

Vistos los resultados obtenidos podemos determinar que el cionamiento del aceite esencial y el estudio de sus producto desdoblamiento por destilación a temperatura ordinaria ha de trado:

1.° Que el examen de las características físico-químicas d fracciones tiene escaso valor para el objeto propuesto.

2.° Existe un compuesto (o compuestos) originario de una morreacción fundamental; pero muchas veces se hallan pres otros que son causa de coloraciones secundarias. Llamamos fu mental la reacción que, predominando sobre las demás, es la cipal observada y cuyo mecanismo de formación constituye el ceso químico más importante.

3.° Existen asimismo compuestos susceptibles de retardar, dificar o impedir una reacción según su constitución y el rea empleado.

4.° El factor origen de la tonalidad cromática fundamenta rece ser un compuesto volátil que se encuentra comprendido e fracciones que hierven entre 200° y 220° a 760 mm., es decir, fracción constituída por oxi y oxcompuestos, y más especial te la que destila en el intervalo 202° y 210° C.

Sólo cabe, pues, examinar los productos que normalmente tán contenidos en la citada fracción y cuya investigación q para un trabajo próximo.

Queremos señalar, finalmente, que los conocimientos que tualmente poseemos sobre los constituyentes de los aceites ese les de menta perita son *demasiado simples;* solamente han comprobados aquellos de los referidos constituyentes, que han tacado por sus propiedades organolépticas, físicas o químicas, han sido a lo sumo una veintena de ellos. Su composición h ser mucho más compleja, han de encontrarse isómeros del m y otros compuestos conocidos, materias de degradación de a y éstos, sustancias de oxidación de la serie sesquiterápica, al que existen de la terpénica, etc. Seguros estamos que estos co mientos nos llevarán a desentrañar el misterio que hoy encierr

ersas tonalidades olfativas que presentan estas esencias y quizá, bién, la explicación del origen de sus reacciones coloreadas.

Por lo tanto, modestamente consideramos que es aún muy largo camino a recorrer. Sólo el examen de fracciones de puntos de llición muy próximos puede arrojar una mayor luz en este pro- ma, para lo cual es necesario disponer de material abundante y quible, sólo posible en los centros de producción, de reconocida eza, lo cual generalmente es posible cuando las operaciones de preparación son efectuadas o al menos vigiladas y fiscalizadas el propio investigador. De lo contrario, seguiremos girando en dor de la verdad sin alcanzarla, encontraremos explicación a una anomalía que de otra forma nos habría servido de llave para ar a un nuevo descubrimiento. Sabemos que esto se está llevan- a cabo ya en algunas esencias, pero aún queda mucho por hacer

Madrid, 25 de noviembre de 1947.

Escuela Superior de Productos Industriales.
Laboratorio de Química General.
Productora General de Perfumería, S. L.
Laboratorio de Análisis.

BIBLIOGRAFIA

(1) J. P. Burvelle: «Chimie des huilles essentielles». París, 1930, pág. 5

(2) E. Polenske: *Pharm. Ztg.*, 35, 347 (1890).

(3) A. Ihl: *Chem. Ztg.*, 31, 264 (1898).

(4) L. Rosenthaler: *Z. f. Analyt. Ch.*, cc, 292 (1905).

(5) K. Ekkejt: *Pharm. Zentrlh.*, 68, 367 y 593 (1927).

(6) C. Fernández Cabrera: An. Fis. y Quim., 43, 789 (1947).

(7) H. Szanger: *Bull. Sci. Pharmacol.*, 36, 611 (1929).

(8) Fernández Cabrera: «Sobre algunas reacciones coloreadas del eugen y las esencias de clavo». Memoria presentada a la R. Soc. Esp. de F sica y Quím., en sesión científica de 9 de noviembre de 1947.

(9) H. W. Semler: «Die Oeterische Oel». Leipzig, 1906-7, t. II, pág. 5

(10) O. Wallach: «Terpene und Campher». Leipzig, 1914, pág. 569.

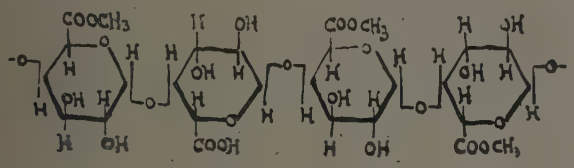
(11) Fluckber y Power: *Pharm. Jour.*, XII, 220 (1880).

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL METABOLISMO DE ALGUNOS HONGOS FRENTE A SUBSTRATOS PECTINICOS, *por* A. SOLER MARTÍNEZ y ANGEL ORTUÑO MARTÍNEZ.

SUMMARY

We are studying this work and under diffrent subjects the influence upon ...inicus substratos of the fungi «Aspergillus ochraceus» and «Penicillium ...ysogenum».

Es conocido por los trabajos de Henglein (1) sobre la estructu... de las llamadas *pectinas* existentes en la organización vegetal. ...n están constituídas por macromoléculas lineales análogas a las ... la celulosa, en las que el eslabón fundamental es un resto de ...do galacturónico, el cual posee su carboxilo esterificado por me...ol en la mayor parte de los citados eslabones. A dichas macro-



Fórmula de la pectina

...léculas acompañan en los productos resultantes de la extracción ... material vegetal, arabinosa y galactosa, transformadas en po...sas (arabanas y galactanas), las cuales, en contra de los resul...os de Ehrlich (2), se han de considerar como simples acompa...ntes de la *pectina*, sin ningún enlace químico con ella.

La cristalización del ácido cítrico y substancias análogas de ex...ctos acuosos de los frutos en que se encuentran, viene dificulta... entre otras circunstancias, por la presencia de *la pectina* en di...ución coloidal.

Ajon (3) ha propuesto la eliminación de todas las substancias ...oidales, que perturban dicha cristalización, por un proceso fer...ntativo, sin referirse específicamente a *la pectina* ni a los micro...ganismos que intervienen en el proceso, ni a los factores enzimá-

ticos que originan, en último extremo, la simplificación de aqu
llas substancias.

Por ello, intentamos iniciar en este trabajo el estudio del proc
so de cristalización de aquellas substancias de origen vegetal, c
el de degradación de *la pectina* existente en las disoluciones c
que se ha de trabajar.

La demolición enzimática de la macromolécula pectínica en fra
mentos sencillos, y en último término hasta ácido galacturónico,
consigue por la enzima *pectinasa,* la cual desdobla los enlaces gl
cosídicos, que ligan los restos de dicho ácido. Pero junto a es
acción se puede producir también la saponificación de los grup
metoxilos (acción estearasa), provocada por una nueva enzima, d
signada por Ehrlich, *pectasa;* la pectina desmetoxilada precip
como sal cálcica cuando en la disolución existen los correspondie
tes iones (4).

S. A. Waksman y M. C. Allén (5) han estudiado por primer
vez la influencia de hongos desarrollados espontáneamente en m
dios pectínicos y las transformaciones químicas que sufre el sub
trato a lo largo del desarrollo del hongo. Han utilizado el *Aspe
gillus Niger* y dos especies de los géneros *Penicillium* y *Fusariu*
que no llegan a caracterizar. Sus resultados pueden concretarse e
una diferencia marcada de actividad en el comportamiento del *A
pergillus,* por una parte, y de los *Penicillium* y *Fusarium,* p
otra. Respecto del primero, deducen una actividad vital intensa de
de la iniciación del cultivo, que se manifiesta por el rápido consu
mo de los ácidos galacturónicos liberados por hidrólisis de la cad
na poligalacturónica, que constituye la pectina, y por el tambié
aumento en la masa del hongo formado.

Con relación a los otros dos hongos utilizados, encuentran un
hidrólisis muy activa en los días iniciales de desarrollo del cultiv
manifestada por un fuerte aumento en el poder reductor del medi
ligado simultáneamente a una menor actividad y desarrollo mic
liar de los respectivos hongos. A partir de dicho momento, alred
dor de los siete días de cultivo se inicia una etapa en la que se
consumidos rápidamente los ácidos sencillos producidos anterio
mente, intensificándose el desarrollo del micelio.

Los investigadores citados se limitan a mencionar la actividad
pectinásica de los hongos, sin tomar en consideración la posib

ción *pectásica* que simultáneamente puede entrar en juego en el proceso estudiado.

En nuestro trabajo intentamos, junto a una revisión de los resultados anteriormente citados empleando especies definidas de los géneros *Aspergillus* y *Penicillium*, llegar a la diferenciación por métodos analíticos de las dos actividades *pectinásica* y *pectásica*, responsables de la demolición de la cadena de ácido poligalacturónico metoxilada.

Para diferenciar entre ambas actividades utilizamos como criterio:

1.° *Actividad pectinásica.*

a) Variación en el poder reductor del medio de cultivo como consecuencia de la liberación de grupos aldehídos de los eslabones de ácido galacturónico bloqueados en la pectina inicial en enlaces glucosídicos.

b) Variación de la viscosidad de la disolución, como consecuencia de la degradación enzimática de las macromoléculas lineales en otras más sencillas.

2.° *Actividad pectásica.*

a) Variación en el contenido de metoxilos de porciones de pectina reprecipitada de la disolución sometida a la acción del hongo a lo largo del tiempo de cultivo.

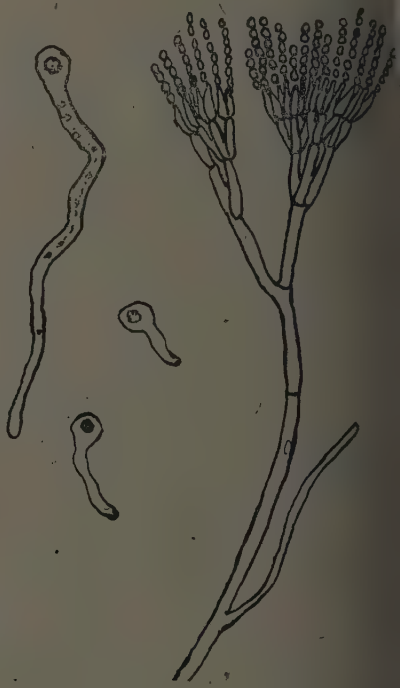
b) Variación de la acidez actual de la disolución, la que en principio debería aumentar como consecuencia de la liberación de grupos carboxilos, primitivamente bloqueados por los CH_3..

PARTE EXPERIMENTAL

CULTIVO

Aislamos tras una serie de cultivos en agar y consiguiente selección, de especies perfectamente definidas de los géneros *Aspergillus* (*Aspergillus Ochraceus*) (6) y *Penicillium* (*Penicillium Chrysogenum*) (7)..

Número 1



Número 2

1.º *Cultivos sobre la disolución pectínica.*—Sobre disoluciones asépticas de pectina a concentración del 2 % y a las que se han añadido como sustancias nutritivas inorgánicas: NO_3K, 0,1 %; NO_3Na, 0,3 %, y PO_4HK_2, 0,7 %; realizamos las siembras de las especies indicadas, incubándose a la temperatura de 25º.

La pectina inicial de tipo técnico (manzana) tiene las siguientes caracte-
ísticas:

Color	Amarillo claro.
Cenizas	11,3 %
Indice de metoxilo	—4,04 %
Reductores iniciales	3,75 %
Reductores totales de la hidrólisis sulfúrica expresados en glucosa	31,4 %
Reductores procedentes de la hidrólisis sulfúrica de la pectina propiamente dicha, expresados en glucosa	27,65 %
Reductores procedentes de la hidrólisis sulfúrica propiamente dicha, expresados en galactosa	37,55 %
Indice de metoxilo del residuo insoluble de la hidrólisis sulfúrica	0,49 %
Viscosidad específica al 2 % (*)	0,686
Número de viscosidad, Z)	0,343

2.° *Poder reductor.*—Hemos determinado la variación en funciones alde-
hídos liberadas durante la actividad pectinásica del hongo, utilizando el reac-
tivo Benedict. Las determinaciones han sido realizadas independientemente en
las zonas superior e inferior del medio de cultivo; como preveíamos, encon-
tramos un contenido siempre mayor en reductores en la segunda, ya que siendo
la acción de la enzima homogénea, no lo será el consumo de las sencillas mo-
léculas liberadas por parte del hongo colocado exclusivamente en la super-
ficie del medio. Referimos los reductores, como hacen Waksmann y Allen, a
glucosa, pero también incluímos los resultados calculados en galactosa, más
próxima en su poder reductor al ácido galacturónico.

Los resultados se resumen en las tablas I y II y en las gráficas 1, 2 y 3.

(*) Viscosidad específica = Viscosidad relativa — 1; número de viscosidad = $\frac{\text{Viscosidad específica}}{c} = Z$, según Staudinger (7).

TABLA I

Valoraciones de reductores a consecuencia de la hidrólisis de la pectina por la acción enzimática del "Aspergillus Ochraceus".

Factor Benedict: 5 cc.=0,011 grs. de glucosa.

Días	Líquido substrato gastado para 5 c. c de Benedict=0 011 gramos de glucosa	Cantidad de reductores, gramos por litro en glucosa	Cantidad de tores, gramo litro en gala
Siembra:	*Zona superficial*		
5	2,6 cc.	4,23	5,06
9	2,4 cc.	4,58	5,47
13	2,15 cc.	5,11	6,11
17	3,4 cc.	3,23	3,86
21	4,1 cc.	2,68	3,20
29	5,2 cc.	2,11	2,52
Siembra:	*Zona inferior*		
5	2,2 cc.	5	5,98
9	2,1 cc.	5,23	6,25
13	2 cc.	5,5	6,58
17	2,7 cc.	4,07	4,87
21	3,8 cc.	2,89	3,45
29	4,3 cc.	2,55	3,05

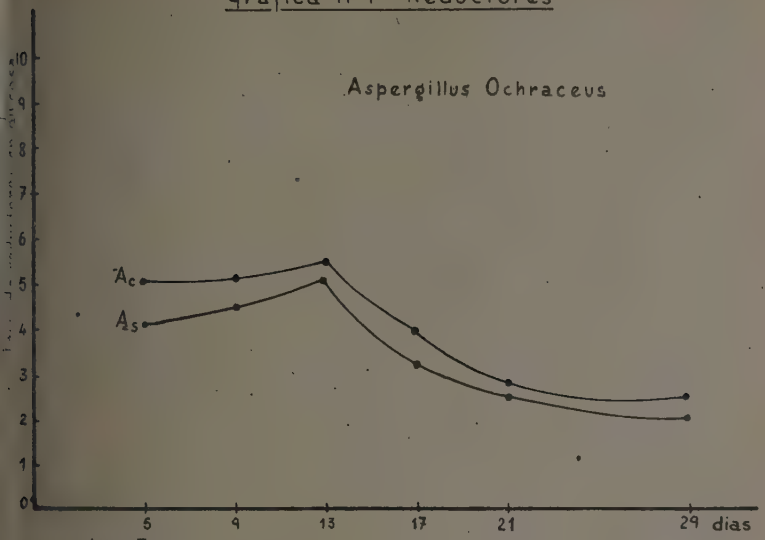
TABLA II

Valoraciones de reductores a consecuencia de la hidrólisis de la pectina por la acción enzimática del "Penicillium Chrysogenum".

Factor Benedict: 5 cc.=0,011 de glucosa.

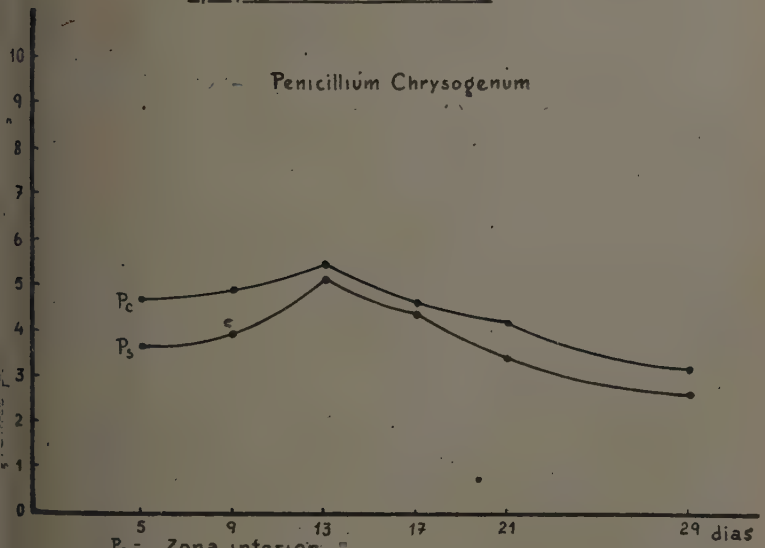
Días	Líquido substrato gastado para 5 c. c. de Benedict=0,011 gramos de glucosa	Cantidad de reductores, gramos por litro en glucosa	Reductores, gra por litro en galactos
Siembra:	*Zona superficial*		
5	2,9 cc.	3,79	4,53
9	2,7 cc.	4,07	4,87
13	2,1 cc.	5,23	6,25
17	2,45 cc.	4,48	5,36
21	3,10 cc.	3,54	4,23
29	4,20 cc.	2,61	3,12
Siembra:	*Zona inferior*		
5	2,3 cc.	4,78	5,71
9	2,2 cc.	5	5,98
13	2 cc.	5,5	6,58
17	2,3 cc.	4,78	5,71
21	2,6 cc.	4,23	5,06
29	3,4 cc.	3,23	3,86

Gráfica N°1 - Reductores



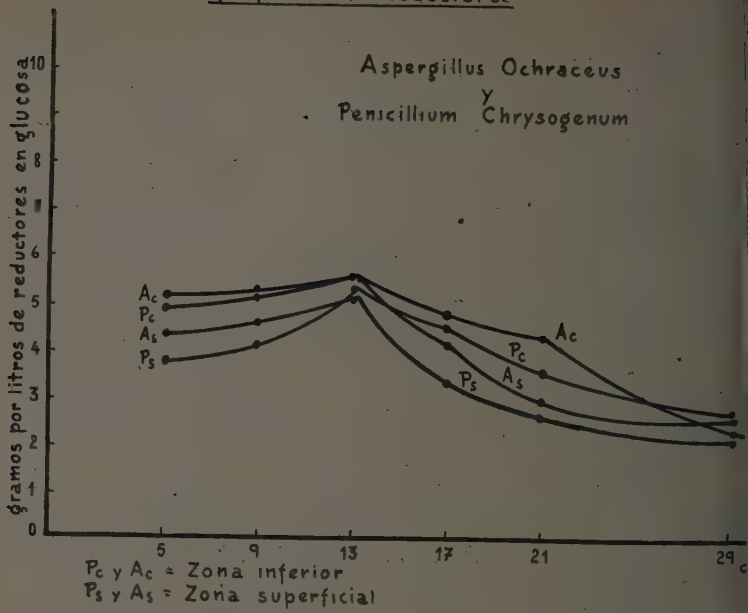
A_c = Zona inferior
A_s = Zona superficial

Grafica N°2 - Reductores

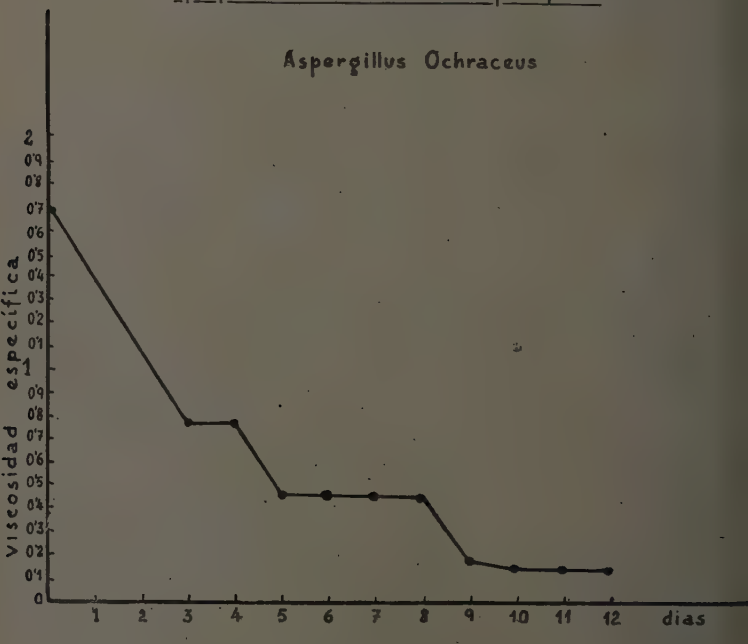


P_c = Zona inferior
P_s = Zona superficial

Gráfica Nº 3 - Reductores



Grafica Nº 4 - Viscosidad especifica



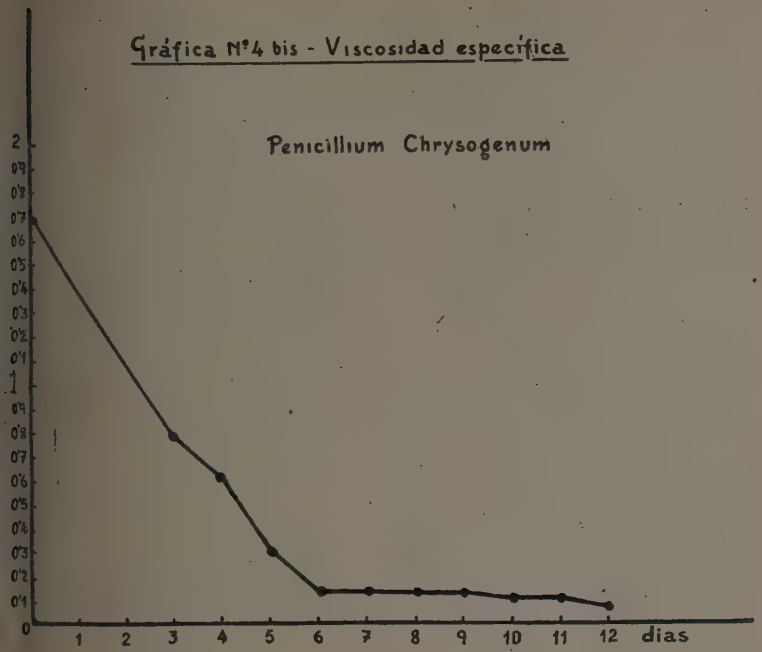


TABLA III

VISCOSIDAD

Substrato del «Aspergillus Ochraceus».

Días	Tiempo de caída del líquido substrato	Viscosidad relativa	Viscosidad específica
cial	12,5	2,685714	1,685714
3	12,5	1,785714	0,785714
4	12,5	1,785714	0,785714
5	10,2	1,547142	0,457142
6	10,2	1,457142	0,457142
7	10,2	1,457142	0,457142
8	10,2	1,457142	0,457142
9	8,3	1,185714	0,185714
0	8,1	1,157142	0,157142
1	8,1	1,157142	0,157142
2	8,1	1,157142	0,157142

Tiempo de caída del agua: 7".

TABLA IV

VISCOSIDAD

Substrato de «Penicillium Chrysogenum».

Días	Tiempo de caída del líquido substrato	Viscosidad relativa	Viscosi específ
Inicial	18,8	2,685714	1,6857
3	12,5	1,785714	0,7857
4	11,3	1,614285	0,6142
5	9,2	1,314285	0,3142
6	8	1,142857	0,1428
7	8	1,142857	0,1428
8	8	1,142857	0,1428
9	8	1,142857	0,1428
10	7,8	1,114285	0,1142
11	7,8	1,114285	0,1142
12	7,6	1,085714	0,0857

Tiempo de caída del agua : 7".

3.° *Viscosidad.*—Hemos determinado la viscosidad específica de la di ción a lo largo del período del cultivo, utilizando un viscosímetro Ostwa a la temperatura de 25°

4.° *Indice de metoxilo.*—Hemos determinado a lo largo del período de periencia el índice de metoxilo de muestras de pectina separadas de la di ción, precipitándolas con etanol y siendo desecadas en vacío a 50-60°.

TABLA V

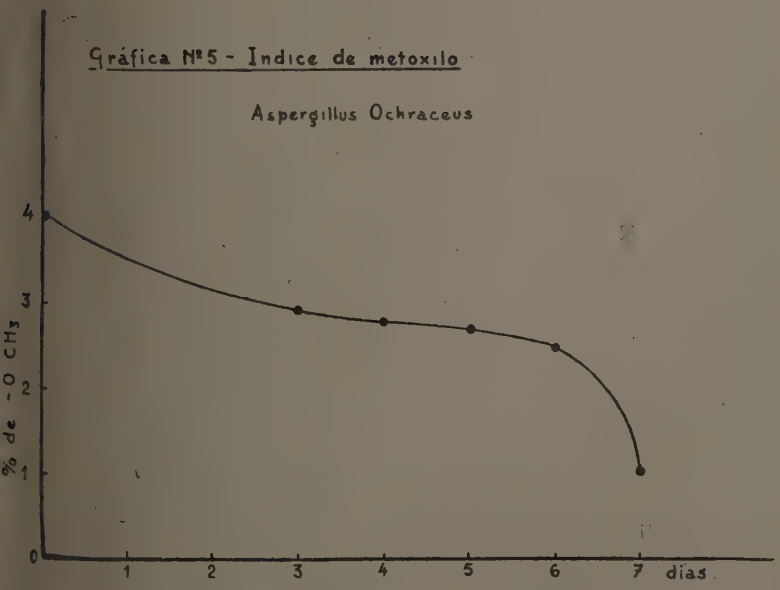
Indice de metoxilo de las muestras tomadas del substrato pectínico liq correspondiente al "Aspergillus Ochraceus", precipitadas con etanol y d cadas a 50-60°

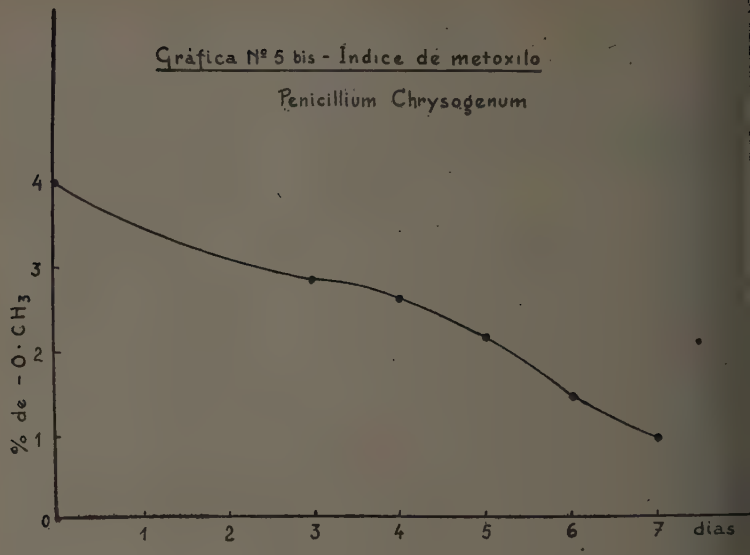
Días	Cantidad de pectina empleada en cada valoración	Tiosulfato gastado 0,05 N factor=1,0264	Indice de metoxi en tanto por cien
Inicial	0,0354 grs.	5,4 cc.	4,03900 de OC
3	0,0228 grs.	2,6 cc.	3,01977 » »
4	0,0311 grs.	3,3 cc.	2,80989 » »
5	0,0336 grs.	3,4 cc.	2,67963 » »
6	0,0302 grs.	2,9 cc.	2,54203 » »
7	0,0318 grs.	1,4 cc.	1,16583 » »
Sedimento	0,0262 grs.	2,1 cc.	2,08474 » »
Sedimento, lavado y desecado.	0,0698 grs.	4,6 cc.	1,60190 » »

TABLA VI

Indice de metoxilo de las muestras tomadas del substrato pectínico líquido correspondientes al "Penicillium Chrysogenum" precipitadas con etanol y desecadas a 50-60°

Días	Cantidad de pectina empleada en la valoración	Tiosulfato gastado 0,05 N factor=1,0264	Indice de metoxilo en tanto por ciento
Inicial	0,0354 grs.	5,4 cc.	4,03900 de OCH_3
3	0,0224 grs.	2,4 cc.	2,83726 » »
4	0,0308 grs.	3,1 cc.	2,66530 » »
5	0,0296 grs.	2,5 cc.	2,23658 » »
6	0,0321 grs.	1,8 cc.	1,48492 » »
7	0,0311 grs.	1,1 cc.	0,93663 » »
Sedimento	0,0508 grs.	1,5 cc.	0,78172 » »
Sedimento, lavado y desecado.	0,0404 grs.	1,2 cc.	0,77171 » »





5.º *Acidez actual de la disolución.*—Hemos seguido la variación en el de la disolución, hasta valor prácticamente constante, por determinaciones tenciométricas con electrodos de calomelanos a la temperatura de 24º.

TABLA VII

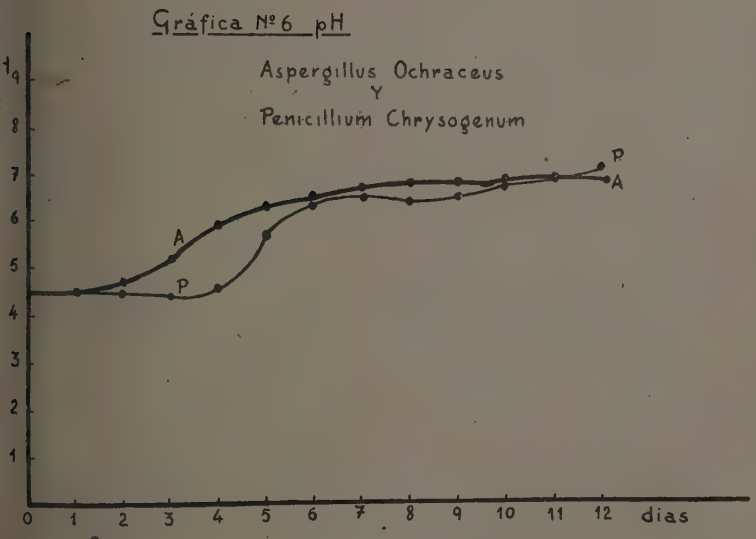
Determinaciones potenciométricas del pH con electrodo de calomelanos tuadas en el substrato del "Aspergillus Ochraceus" a la temperatura de

Días	Milivoltios	pH
Inicial	189	4,50
3	146	5,23
4	98	6,05
5	78	6,38
6	66	6,59
7	59	6,72
8	54	6,80
9	54	6,80
10	45	6,94
11	44	6,96
12	44	6,96

TABLA VIII

Determinaciones potenciométricas del pH con electrodo de calomelanos efectuadas en el substrato «Penicillum Chrysogenum» a la temperatura de 24°.

Días	Milivoltios	pH
Inicial	189	4,5
3	186	4,55
4	182	4,61
5	110	5,84
6	70	6,52
7	66	6,59
8	70	6,52
9	66	6,59
10	50	6,86
11	43	6,99
12	35	7,11



6.° *Residuo.*—En todos los cultivos estudiados va apareciendo, simultáneamente a la demolición del substrato, un sedimento pardo oscuro, que llega a alcanzar el 5,77 % en el caso del *Aspergillus*, y el 3,90 % en el *Penicillium* a la pectina inicial.

Analizados estos residuos, encontramos los siguientes resultados:

	Indice de metoxilo	Lignina	Reductores calculados en galacturónico
Aspergillus	1,6 %	44,8 %	13,1 %
Penicillium	0,77 %	39,1 %	11,2 %

Aun sin llegar a establecer un criterio exacto sobre la naturaleza del mis podemos adelantar nuestra opinión de que se trata de un complejo lignina-ác poligalacturónico, muy resistente a la hidrólisis.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

De la comparación entre los valores obtenidos para el conte do en reductores de los líquidos de cultivo, se deduce una rápi demolición de las cadenas poligalacturónicas, que en los dos ho gos estudiados alcanza el máximo en los mismos períodos de d arrollo, alrededor de los trece días; en ellos se llega a alcanz un contenido en reductores muy próximo al correspondiente a hidrolisis completa. A partir de este momento, que parece corr ponder con el de la actividad reproductiva, se inicia una dismin ción que marcha paralelamente en los dos hongos estudiados, co secuencia de la intensificación en la actividad vital del hongo de la carencia de pectinas sin desdoblar. Este resultado no coin de con el objetivo de Waksman, sobre todo en lo que respec al cultivo del Aspergillus.

La utilización de la cifra de reductores no permite obtener, p otra parte, una conclusión definida sobre la actividad pectiná ca, ya que los valores obtenidos se encuentran perturbados por utilización de las sencillas moléculas liberadas en la alimentaci del hongo.

Por el contrario, las medidas de viscosidad permiten dedu comparativamente las diferencias entre las actividades pectinásic de los hongos estudiados, ya que las moléculas de ácido galact rónico o las constituídas por un pequeño número de eslabon del mismo no influyen prácticamente en la viscosidad de la dis lución. Encontramos así, que si bien en los períodos iniciales d desarrollo ambas especies de hongos (tres días) se comportan an

gamente, a partir de dicho momento es muy superior la disminución de la viscosidad en el subtrato de *Penicillium*, llegándose a un valor casi idéntico al del agua en el momento en que también se obtiene la máxima cifra de reductores.

La actividad *pectásica*, deducida de las variaciones de los índices de metoxilo, no parece ser muy distinta en los hongos estudiados, si acaso un poco mayor en el *Penicillium*. Por otra parte, nos encontramos que se llega a un índice de metoxilo muy pequeño más rápidamente que a la hidrolisis prácticamente completa de los enlaces glucídicos, lo que lleva a considerar superior la acción *pectásica* a la *pectinásica* en las especies estudiadas.

Por último, de las determinaciones del pH a lo largo del cultivo, no podemos sacar ninguna conclusión, ya que en contra de lo esperado se ha producido un aumento de basicidad del medio, sin que el pH haya disminuído en ningún momento, como correspondería a la liberación de carboxilos por la saponificación de los grupos —COO . CH_3. Esta anomalía creemos que es explicable por la liberación en una proporción mucho más intensa de productos residuales de carácter básico en el metabolismo del hongo. La utilización de este criterio para apreciar la actividad *pectásica* no es válida con organismos *in vivo*, sólo podrá utilizarse con enzimas aisladas y de acuerdo con este criterio hemos iniciado el estudio correspondiente.

Agradecemos a los Profesores Loustau y Hernánsaez sus orientaciones en el aspecto biológico de este trabajo.

Nuestro reconocimiento a la Agrupación de Fabricantes de Conservas Vegetales de Murcia y Alicante por la ayuda prestada a uno de nosotros durante la realización de estas investigaciones.

Laboratorio de Química Orgánica de la Universidad de Murcia. Instituto "Alonso Barbá".

BIBLIOGRAFIA

(1) F. A. HENGLEIN : *Ber.*, I, 69, I, 309 (1936).

(2) F. ERHLICH y A. KOSMAHLJ : *Bioch. Z.*, 1.212, I, 162 (1929) ; *Cellulose mie*, I, 11, I, 140 (1930).

(3) AJON : *Riv. It. Essenze, Prefumi, etc.*, 290 (1940).

(4) H. BOCK : *Chem. Zeit.*, n.° 97-98 (1941), 174 y 175.

(5) S. A. WAKSMANN y M. C. ALLEN : *J. Am. Soc.*, 1, 55, I, 3.408 (1933).

(6) CHARLES THOM : «The Aspergilli», pág. 180. The. Williams & and M Church.

(7) CHARLES THOM : «The Penicillia», pág. 261. The Willians and Wilkins. Baltimore, 1930.

(7) H. STAUNDIGER : «Forttschritte der Chemie, Physik. und Technik. der kromolekularen Stoffe, pág. 19. Lehmans Verlag. München, 1939.

BIBLIOGRAFIA

TRATADO DE ANÁLISIS QUÍMICO, por *J. Casares Gil.*—Tomo I. *Análisis cualitativo mineral.* 5.ª edición continuada, por *R. Casares López.*

Acaba de aparecer una nueva edición del primer tomo del *Análisis químico,* J. Casares, esta vez en colaboración con nuestro compañero Dr. R. Casares.

Como este primer tomo sigue fundamentalmente las directrices marcas por su autor en las anteriores ediciones, pretensión inútil sería por nuestra arte querer añadir algo más a los muchos elogios que se han hecho de esta a clásica obra por todos los especializados conocida.

El *Análisis Químico* del Dr. Casares Gil, que comentamos, dejaría de ser obra que todos hemos estudiado y venerado, si alguien quisiera modificarla cluyendo, por ejemplo, las modernas teorías físico-químicas base de análisis uímico actual. En esta edición se han incluído, sin embargo, modernas y uy interesantes reacciones de cationes y aniones que avaloran, si cabe, aún ás la obra que tanto ha contribuído a la formación de muchos químicos y rmacéuticos.

Una vez más volvemos a felicitar al Dr. Casares Gil por su obra y especialmente porque la ha dirigido con la misma lucidez y entusiasmo que cuando la creó hace ya cuarenta años.

F. B.

REUNION ANUAL DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FISICA QUIMICA Y II DE LOS INSTITUTOS DE FISICA Y QUIMICA DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

Con toda brillantez se celebró en Madrid, durante los días 26 e abril al 1 de mayo corrientes, la V Reunión Anual de la Real ociedad Española de Física y Química y II de los Institutos de ísica y Química del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Proyectada en principio para haber tenido lugar en Granada, as dificultades de alojamiento para el crecido número de asistentes y la imposibilidad de aplazamiento determinaron este traslado. Con llo se perdía momentáneamente una oportunidad de testimoniar a Granada el reconocimiento a su arraigado espíritu universitario, al mismo tiempo que privaba a los congresistas de conocer a fondo una de las regiones más interesantes de España en los aspectos turístico y cultural. Este cambio de marco ha sido aún más sensible por la cariñosa acogida dispensada al proyecto por las autoridades y industrias granadinas y el programa de festejos y excursiones que tenían organizado. No obstante esta contrariedad, el número de asistentes en Madrid ha sobrepasado la cifra de 250.

Desde el punto de vista científico, esta V Reunión ha confirmado el interesante momento porque atraviesa el resurgir de la investigación española. Aparte del número de Comunicaciones presentadas (más de 150), muy superior al de Reuniones anteriores, llama la atención la diversidad de temas abordados; varios de ellos por primera vez en España y, lo que es más importante, con ese deseo de continuidad que denotan las prometedoras denominaciones de "Nota I", "Nota previa", etc., que aparecen en los subtítulos.

Otro perfil bien acusado es el número de trabajos referentes a la utilización de recursos regionales, revelador, al mismo tiempo, de un alto espíritu de trabajo en las cabezas rectoras y de un ambiente favorable a la investigación entre las nuevas promociones de Licenciados y Doctores. De estos "equipos", aun reducidos, que se van formando a la sombra de las antiguas Facultades de Ciencias y con la valiosa aportación del Consejo Superior de Investiga-

ciones Científicas, cabe esperar óptimos frutos para un futuro lejano.

Debemos subrayar asimismo el número y calidad de los trabaj

Los asistentes a la V Reunión en su visita al Ayuntamiento de Madrid

de Física-química y de Edafología, en algunas de cuyas especi lidades, puede afirmarse, hemos llegado ya a la formación de "e cuelas", cuya labor se sigue en el extranjero con creciente interé

Un grupo de congresistas en el Museo del Prado, acompañados por el Subdirector mismo.

Alternando con las reuniones de las cuatro Secciones en que s agruparon la totalidad de los trabajos, cada una de las cuales cele

ó las sesiones precisas para presentación y discusión del mate-rl en ella encuadrado, se pronunciaron tres conferencias sobre los tnas siguientes:

"Electroforesis y ultracentrifugación", por el Profesor doctor l Ramón Portillo Moya, Catedrático de la Universidad de Madrid.

"La Ciencia ante la crisis mundial de la celulosa", por el señor l Ignacio Echevarría Ballarín, Ingeniero de Montes.

"Química y concepto fitohormonal", por el Profesor doctor don Gonzalo Gallas Novas, Decano de la Facultad de Ciencias de Gra-nada.

Presidencia de la Sesión de Clausura.

Fuera de las Sesiones Científicas, los asistentes a la Reunión ueron invitados a diversas representaciones teatrales y artísticas, y en su honor se celebraron recepciones ofrecidas por el Excelen-ísimo Ayuntaminto y la Diputación Provincial de Madrid. Par-icularmente gratas a los congresistas resultaron las visitas al Pala-cio Nacional, Monasterio del Escorial, Museo del Prado y Palacio de Aranjuez.

El banquete de clausura fué presidido por el Excmo. Sr. Emba-ador de Portugal, al que acompañaba un grupo de distinguidos Profesores portugueses. Este hecho es lo bastante elocuente para ahorrarnos cualquier glosa sobre la disposición de los investiga-

dores de ambas naciones para una provechosa colaboración cie tífica.

A la solemne Sesión de Clausura, celebrada en el Salón de Pl nos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, asistiero los Ministros de Industria y Comercio, Obras Públicas y Educ ción Nacional.

En este acto, el Presidente de la Real Sociedad, D. Antoni Ríus Miró, pronunció un interesantísimo discurso, que publicamo en otro lugar de este número, al que contestó el Excmo. Sr. Minis tro de Industria y Comercio, declarando la satisfacción del Gobier no por la labor desarrollada en estos últimos años por los investiga dores físicos y químicos. En lo sucesivo, dijo, hay que persevera en el esfuerzo para alcanzar una progresiva mejora en el nivel d vida de los españoles; "en esta lucha los investigadores deben for mar siempre en vanguardia".

PESOS ATOMICOS INTERNACIONALES 1947 (1)

	Símbolo	Núm. atómico	Peso atómico		Símbolo	Núm. atómico	Peso atómico
Aluminio	Al	13	26,97	Lutecio	Lu	71	174,99
Antimonio	Sb	51	121,76	Magnesio	Mg	12	24,32
Argon	A	18	39,944	Manganeso	Mn	25	54,93
Arsénico	As	33	74,91	Mercurio	Hg	80	200,61
Azufre	S	16	32,066	Molidebno	Mo	42	95,95
Bario	Ba	56	137,36	Neodimio	Nd	60	144,27
Berilio	Be (Cl)	4	9,02	Neon	Ne	10	20,183
Bismuto	Bi	83	209,00	Níquel	Ni	28	58,69
Boro	B	5	10,82	Nitrógeno	N	7	14,008
Bromo	Br	35	79,916	Oro	Au	79	197,2
Cadmio	Cd	48	112,41	Osmio	Os	76	190,2
Calcio	Ca	20	40,08	Oxígeno	O	8	16,000
Carbono	C	6	12,010	Paladio	Pd	46	106,7
Cerio	Ce	58	140,13	Plata	Ag	47	107,880
Cesio	Cs	55	132,91	Platino	Pt	78	195,23
Cinc	Zn	30	65,38	Plomo	Pb	82	207,21
Circonio	Zr	40	91,22	Potasio	K	19	39,096
Cloro	Cl	17	35,457	Praseodimio	Pr	59	140,92
Cobalto	Co	27	58,94	Protoactinio	Pa	91	231
Cobre	Cu	29	63,54	Radio	Ra	88	226,05
Columbio	Nb (Cb)	41	92,91	Radon	Rn	86	222
Cromo	Cr	24	52,01	Renio	Re	75	186,31
Disprosio	Dy	66	162,46	Rodio	Rh	45	102,91
Erbio	Er	68	167,2	Rubidio	Rb	37	85,48
Escandio	Sc	21	45,10	Rutenio	Ru	44	101,7
Estaño	Sn	50	118,70	Samario	Sm	62	150,43
Estroncio	Sr	38	87,63	Selenio	Se	34	78,96
Europio	Eu	63	152,00	Silicio	Si	14	28,06
Fluor	F	9	19,00	Sodio	Na	11	22,997
Fósforo	P	15	30,98	Talio	Tl	81	204,39
Gadolinio	Gd	64	156,9	Tántalo	Ta	73	180,88
Galio	Ga	31	69,72	Teluro	Te	52	127,61
Germanio	Ge	32	72,60	Terbio	Tb	65	159,2
Hafnio	Hf (Ce)	72	178,6	Titano	Ti	22	47,90
Helio	He	2	4,003	Torio	Th	90	232,12
Hidrógeno	H	1	1,0080	Tulio	Tm	69	169,4
Hierro	Fe	26	55,85	Uranio	U	92	238,07
Holmio	Ho	67	164,91	Vanadio	V	23	50,95
Indio	In	49	114,76	Wolframio	W (Tu)	74	183,92
Iridio	Ir	77	193,1	Xenon	Xe	54	131,3
Kripton	Kr	36	83,7	Yodo	I	53	126,92
Lantano	La	57	138,92	Yterbio	Yb	70	173,04
Litio	Li	3	6,940	Ytrio	Y	39	88,92

(1) Según el 13.º informe de la Comisión de pesos atómicos de la Unión Internacional de Química, por G. P. BAXTER (presidente), M. GUICHARD y B. WHYTLAW-GRAY.

ALGUNOS PROGRESOS RECIENTES EN LA QUIMICA DEL FLUO Y DE SUS COMPUESTOS (*)

El descubrimiento del fluor por Moissan en 1886 abrió a la in vestigación científica un campo que, durante muchos años, mono polizaron algunos laboratorios, especialmente los del propio Mois san, y más tarde el de Lebeau, en París, y el de Ruff, en Breslau Sin embargo, en los últimos veinte años se han producido impor tantes cambios. Laboratorios de muchos países han investigado un u otro de los diversos aspectos más importantes de la química de fluor; el elemento mismo se ha hecho mucho más asequible, y s han realizado muchos nuevos descubrimientos de importancia, tant técnica como científica. En esta conferencia no será posible aba car, ni siquiera de manera esquemática, el alcance completo de lo recientes avances, y me propongo limitarme a describir el trabaj sobre los derivados orgánicos del fluor y sobre los compuestos in terhalogénicos.

La química de los compuestos orgánicos del fluor era hast hace poco desconocida. El químico belga Swarts trabajó en est campo en los comienzos del siglo y elaboró un valioso método par obtener fluoruros orgánicos a partir de los cloruros o bromuros mediante reacción con trifluoruro de antimonio. Sólo algunos cier tos de compuestos orgánicos fueron recogidos en la literatura an terior a 1920, y no existía la posibilidad de un mayor desarroll técnico. Empezó a cambiar la posición hace casi veinte años, prin cipalmente cuando en 1931 Migdaley llamó la atención sobre l utilidad de los clorofluoruros de carbono y sustancias afines com refrigerantes. Estos compuestos, conocidos por *freones*, tiene excelentes propiedades termodinámicas, no son tóxicos ni corrosi vos y poseen, además, una escala de puntos de ebullición, como s

(*) Versión castellana de la primera conferencia pronunciada por el profes Dr. EMELEIN en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

demuestra con los ejemplos que se dan más abajo, que hacen posible disponer de un material para casi cualquier propósito de refrigeración o acondicionamiento de aire.

	P. e. °C
$CHClF_2$	—40,8
CCl_2F_2	—29,8
$CHCl_2F$	8,9
CCl_3F	23,7
$CCl_2F.CCl_2F$	47,6

Otro progreso relativamente más fácil en las aplicaciones técnicas de los compuestos del fluor era el uso por la industria alemana de los colorantes del grupo CF_3 como sustituyente aromático en las materias colorantes. Pertenece al número muy reducido de los llamados sustituyentes hipsocrómicos, cuyo efecto es producir una «elevación del color» en los tintes. La reacción de Swarts se puede aplicar para convertir un grupo $—CCl_3$ en otro $—CF_3$ en una molécula tal como el feniltriclorometano, $C_6H_5CCl_3$. El procedimiento usual es hacer reaccionar compuestos de cloro con trifluoruro de antimonio, en presencia de un poco de pentacloruro de antimonio, que cataliza la reacción. *Grosso modo* se utiliza el mismo tipo de procedimiento en la preparación de los *freones*, pero la facilidad con que se produce la reacción varía considerablemente de un caso a otro. En algunos ejemplos se verifica la transformación por simple reflujo de los reaccionantes a la presión atmosférica, mientras que con frecuencia es menester recurrir al empleo de un autoclave. La reacción de Swarts es particularmente adecuada para la producción de compuestos que contienen dos halógenos (por ejemplo, los *freones* PCl_2F, $PFCl_2$, $SiCl_3F$, $SiCl_2F_2$, $SiClF_3$, etc.), y rara vez de un producto totalmente fluorado. La tendencia reciente ha sido utilizar el fluoruro de hidrógeno anhidro sustituyendo total o parcialmente al fluoruro de antimonio, ofreciendo la ventaja de ser barato.

Entre los compuestos preparados por la reacción de Swarts encontramos olefinas parcialmente fluoradas, y era natural que la afortunada preparación comercial de polietileno (politeno) atrajese la atención a la síntesis de polímeros similares basados en el clo-

rofluoretileno o fluoretileno mismo. La forma monomérica del t trafluoretileno fué preparada por primera vez por Ruff y Bretsch neider en 1930-33, pero el polímero no se describió hasta 1941 Ahora se hace en una escala técnica completa por *cracking* del *freo* CF_2HCl a 650-800° C., siendo la reacción principal la separació del HCl:

$$2\,CF_2\,HCl = C_2F_4 + 2\,HCl$$

El rendimiento de C_2F_4 (p. e., —76,3°) puede ser el 90-95 % pero se producen simultáneamente cuerpos de un alto peso mole cular del tipo $H(CF_2)_nCl$, donde *n* puede ascender hasta 14. La po limerización del monómero se efectúa en solución acuosa a presión y se cataliza con persulfatos inorgánicos. El polímero es un sólid blanco, que muestra una notable resistencia al calor y a la oxida ción. Puede calentarse al aire por largos períodos a 300° sin alte rarse. Químicamente es muy resistente, y no es atacado por los disolventes. También resiste indefinidamente la acción del agua regia concentrada y caliente. Por desgracia, el único método de elaborar el polímero es por moldeado a presión, pero esto permite que sean fabricados moldes y otras piezas para instalaciones quí micas. El polifluoretileno tiene también buenas propiedades eléc tricas: se caracteriza por una constante dieléctrica baja y por un factor de baja potencia.

Un grupo afín de sustancias, los policlorofluoretilenos, son me nos inertes que la sustancia completamente fluorurada, pero se tra baja con más facilidad. Han encontrado aplicación como plásticos y lubricantes. El *freon* comercial, $CF_2Cl—CFCl_2$, proporciona un material inicial muy conveniente para la industria, el cual sigue los tres siguientes escalones:

$$CF_2Cl—CFCl_2 \xrightarrow[+\text{alcohol}]{Zn} CF_2=CFCl$$

$$CF_2=CFCl \xrightarrow[CHCl_3]{\text{Peróxido}+} R(CF_2—CFCl)_nR^1$$

$$R(CF_2—CFCl)R^1 \xrightarrow{CoF_3} R^{11}(CF_2—CFCl)_nR^{111}$$

La primera de estas reacciones es cuantitativa en alcohol hir viente, y el monómero volátil se desprende al formarse. El monó-

ıero se polimeriza muy fácilmente ; cuando se desean obtener pomeros líquidos para fines lubricantes, se realiza la reacción de pomerización en una solución de cloroformo, usando como catalizador un peróxido, tal como el de benzoilo. Tanto el peróxido como l disolvente suministran grupos terminales para las cadenas, y uesto que éstas contienen átomos de hidrógeno, se hace necesaia una tercera etapa en la reacción indicada para reemplazar el hirógeno por fluor. Esto se hace mediante tratamiento con fluoruro e cobalto a 200°. Una destilación final del producto fluorado da na fracción polimerizada con una longitud de cadena de alrededor de 12, que es un excelente lubricante estable, y pueden usarse ambién materiales de mayor peso molecular.

Hasta el momento hemos enfocado nuestra atención en las reaciones basadas en la de Swarts para producir *freones* ; pero ahora ramos a ocuparnos de los descubrimientos relacionados con el fluor nismo. En los últimos años el fluor ha pasado a ser, desde una cuiosidad química, hasta una materia prima de cierta importancia. Este es el resultado inevitable de la existencia de una demanda del elemento. En los Estados Unidos, Gran Bretaña y Alemania se ıan construído células de fluor de gran capacidad (hasta los 2.000 ımperios), basadas en un electrólito de la composición aproximada KF . 2-3 HF en los primeros dos países, y en el KF. HF de alta fusión en el caso de la industria química alemana. Ese desarrollo ıa estado relacionado por mucho tiempo con la producción de fluorocarbonos, y bien podemos considerar este desarrollo en nuestra ojeada de los recientes progresos.

La gran inercia química del tetrafluoruro de carbono fué reconocida por Moissan. Quedó, sin embargo, para Ruff y sus colaboradores demostrar que toda una serie de sustancias similarmente inertes—los fluorocarbonos—podrían ser producidas en la reacción entre el fluor y el carbono sometidos a condiciones adecuadas. Los fluorocarbonos no sólo son inertes, sino que sus puntos de ebullición se aproximan mucho más estrechamente a los de los hidrocarburos. Esto queda bien ilustrado en la siguiente tabla, que indica los puntos de ebullición de los términos de la serie C_nH_{2n+2} y C_nF_{2n-2}. No se dan los datos para los cuerpos del cloro ; pero, teniendo en cuenta que el punto de ebullición del tetracloruro de carbono es de 76°, éstos serían claramente mucho menos volátiles.

TABLA I

Número de atómos C	1	2	3	4	5	6	7	8	16
P. e. del hidrocarburo (°C) ...	—161	—88	—44	—0,5	36	68	98	125	287
P. e del fluorocarbono (°C)...	—128	—78	—38	—5	22	51	82	104	240

La reacción entre el carbono y el fluor, que, siendo iguales las otras circunstancias, sería la manera más simple de producir fluorocarbonos, no es muy satisfactoria porque produce una proporción elevada en exceso de CF_4, en tanto que los miembros útiles de la serie, particularmente deseados, son los fluorocarbonos de elevado punto de ebullición. Hasta ahora no existe aún un modo satisfactorio de convertir el CF_4 en sustancias menos volátiles. Se puede, además, asegurar categóricamente que no hay ningún método para producir fluorocarbonos, saturados sin utilizar, directa o inderectamente, el fluor elemental. La acción del fluor sobre los compuestos orgánicos es, en general, violenta, y va acompañada de combustión y descomposición general de la molécula orgánica. Así, no sería ordinariamente posible la síntesis directa de un fluorocarbono a partir de un hidrocarburo, o un hidrocarburo clorado, de no disponer de medios para moderar la reacción. Se han hecho intentos para conseguirlo diluyendo el fluor con hidrógeno, por refrigeración, o usando un disolvente ; pero estos intentos no han sido muy afortunados. La mezcla de los productos es compleja y hay mucha descomposición, parcial o completa, de la sustancia tratada. Sólo dos métodos prácticos se han logrado, hasta ahora, que permitan vencer estas dificultades. El primero de éstos implica la fluoración del vapor orgánico en contacto con un catalizador de plata o cobre con baño de oro. La temperatura de la operación alcanza comunmente los 200-350°, y ambos, vapor orgánico y fluor, se diluyen con nitrógeno. De este modo se obvia en gran parte la descomposición, que normalmente acompaña a la acción directa del fluor sobre un compuesto orgánico. Al estar rellena la cámara de reacción con el catalizador evita también el riesgo de explosión, transcurriendo así, en realidad, suavemente, todo el proceso. Es casi seguro que el catalizador actúa por la formación de un fluoruro superior (por ejemplo : $Ag \rightarrow AgF_2$) y que éste es el agente fluorante que va siendo regenerado por el fluor libre según se consume.

El segundo método de fluoración es en cierto sentido una modificación del anterior. La sustancia orgánica se fluora por el fluoruro argéntico o cobáltico en un reactor en el cual se ha formado primeramente tratando el fluoruro inferior con fluor libre. La reacción (p. e.: $—CH_2— + 4CoF_3 = —CF_2— + 2HF + 4CoF_2$) reduce el fluoruro metálico al estado de valencia inferior, y entonces se regenera por nuevo tratamiento con fluor.

Cualquiera de estos métodos es capaz de proporcionar una sustitución bastante completa del hidrógeno por el fluor en una molécula orgánica, como se demuestra por los resultados típicos de la tabla II, que se han tomado de los resultados de Cady con el método catalítico de fluoración.

TABLA II

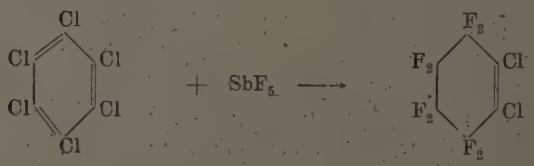
Material fluorurado	Temperatura de reacción °C	Producto	Rendimiento %
C_6H_6	265	C_6F_{12}	58
n-heptano	135	C_7F_{16}	62
$C_6H_5CF_3$	200	C_7F_{14}	85
$CH_4(CF_3)_2$	200	C_8F_{16}	87
Antraceno	300	$C_{14}F_{24}$	43
Parafina-aceite lubricante base	300	p. e. 150-200 40 mm.	12

Los dos métodos parecen dar resultados muy semejantes. Generalmente es más barato fluorar las moléculas, en tanto sea posible, por medios distintos de la acción directa del fluor. El feniltrifluorometano, por ejemplo, puede prepararse a partir del feniltriclorometano por reacción con fluoruro de hidrógeno y fluorado después por completo, bien directa, bien indirectamente, con fluor. Por lo general, la fluoración completa es imposible sin el empleo de fluor o de un fluoruro superior obtenido con su concurso. No es siempre fácil, ni siquiera con fluor, asegurar una eliminación completa del hidrógeno de la molécula.

Los fluorocarbonos, sean éstos alifáticos o aromáticos, son térmicamente sustancias muy estables y químicamente muy inertes. Careciendo, como ocurre, en absoluto de hidrógeno, el único punto

de ataque por el oxígeno es la unión carbono-carbono, y, en la mayoría de los casos, éste permanece sin ser atacado, por lo menos hasta los 300° C. Los fluorocarbonos de alto peso molecular son particularmente útiles como lubricantes de alta temperatura. De la mayoría de los fluorocarbonos se sabe que tienen buenas propiedades dieléctricas. Son algo específicos en su acción disolvente, siendo los alcoholes alifáticos y aromáticos, como asimismo los hidrocarburos, insolubles en ellos, mientras que muchos compuestos orgánicos halogenados se disuelven fácilmente. Su utilidad potencial se acrecienta por el hecho de que no son inflamables ni tóxicos.

La química de los fluorocarbonos ofrece una dificultad, que aún está en gran medida por resolver. Las sustancias completamente fluoradas son generalmente tan inertes que es imposible aplicar a ellas cualquiera de los métodos usuales en Química Orgánica. En este aspecto, su analogía con los hidrocarburos quiebra por completo y es necesario adoptar un criterio completamente nuevo para enfocar el problema de los compuestos sintetizantes, en los cuales el armazón principal es un fluorocarbono con varios grupos activos. Un modo de superar esta dificultad es evitar una fluoración completa dejando en la molécula ciertos átomos reactivos para constituir un punto de ataque. Este resultado puede lograrse usando condiciones menos drásticas para la reacción con el fluor, aunque no hay un método aprovechable para controlar la reacción con el fin de obtener un producto único. Otros reactivos distintos al fluor dan a veces sólo una fluoración parcial, siendo el pentafluoruro de antimonio, en su reacción con hexaclorobenceno, un caso a propósito. Proporciona una obtención moderada de un producto octafluorado en el cual hay dos átomos de fluor residual.



El producto, al ser oxidado con solución de permanganato potásico, forma ácido perfluoroadípico $(CF_2)_4(COOH)_2$, cuyos grupos carboxílicos quedan disponibles para otras síntesis.

Se comprenderá que aún queda un terreno muy extenso por ex-

porar, y no sólo en la síntesis de nuevos compuestos de fluor orgánicos por los métodos esbozados, sino también en el de las aplicaciones de estos compuestos. Mencionemos sólo un aspecto de este problema, la acción terapéutica de los compuestos del fluor, que es todavía en gran parte desconocida. Si bien no hay motivo para esperar resultados espectaculares, queda el hecho de que la fluoración de una parte especial de una molécula asegura virtualmente que esta parte de la molécula no será oxidada. La fluoración ocasiona también una alta polaridad, y estos dos aspectos pueden tener un gran interés en la investigación biológica.

Desde las aplicaciones del fluor mismo, me gustaría pasar a ocuparme de los fluoruros de halógenos, grupo de compuestos que poseen en gran escala la reactividad del fluor, pero que se diferencian de él por ser mucho más volátiles. La mayor parte de la química del fluor que conocemos ha sido aportada por Ruff y su escuela. Los compuestos son de cuatro tipos: AB, AB_3, AB_5 y AB_7, quedando mostrados a continuación los miembros conocidos de cada grupo:

TABLA III

Fluoruro	P. E. °C	Fluoruro	P. E. °C	Fluoruro	P. E. °C
ClF	—100	ClF_3	11,3	BrF_5	40,5
BrF	20	BrF_2	127	IF_5	97
				IF_7	4,5

Estos compuestos forman parte del grupo mayor de compuestos interhalogénicos, de los cuales son miembros sustancias tan familiares como ICl_3 y IBr_3. Están formadas por combinación directa de los elementos. El trifluoruro de bromo, por ejemplo, se obtiene con buen rendimiento mezclando una corriente de vapor de bromo, conducida con nitrógeno, con fluor. El trifluoruro de cloro se produce de un modo similar, pero se necesita una temperatura de 200° para conseguir el punto preciso de reacción. El pentafluoruro de yodo se obtiene fácilmente por reacción directa del fluor con yodo, y el heptafluoruro, que es más volátil, haciendo reaccionar el pentafluoruro de yodo en una corriente de fluor.

Estas sustancias son todas excesivamente reactivas y, por tanto,

de ningún modo fáciles de manejar en el laboratorio. Hasta ahora hemos estudiado algunas de las propiedades y reacciones de tres, ClF_3, BrF_3 y IF_5. La primera investigación, que yo desearía esbozar, tiene relación con la conductividad eléctrica de éstos compuestos. Esto se examinó en mi laboratorio por los señores Banks y Woolf con el fin de determinar si muestran carácter iónico o no. Se prestó especial atención a la purificación, y después de una purificación inicial, por destilación en aparato de metal o cuarzo, se destilaron muestras para medidas de conductividad en alto vacío en células de conductividad de cuarzo de diseñado convencional con electrodos de platino, estando calibrada la célula con KCl decinormal. Las conductividades específicas halladas fueron:

ClF_3	0	$ohms^{-1}$
BrF_3	8×10^{-3}	»
IF_5	ca. 10^{-5}	»

El resultado con trifluoruro de bromo era al principio bastante desconcertante, y nos tomamos algunas molestias para reducir este valor, pero no nos acompañó el éxito. El valor para el trifluoruro era definitivamente cero, siendo bajo el del pentafluoruro de yodo, pero casi seguramente real.

Al proseguir estas observaciones concentramos nuestra atención en el trifluoruro de bromo, y encontramos que en este caso la conductividad obedecía a la ley de Ohm en el orden 0,01 a 0,9 voltios. Esta ausencia de voltaje de descomposición no ha sido aún explicada. El coeficiente de temperatura de la conductividad se midió en la amplitud 0-60°, y se halló como negativo, siendo el valor del coeficiente en la amplitud 18-30° de —0,22 % por C. La conductividad del sólido a 0° es $9{,}2 \times 10^{-7}$ $ohms^{-1}$. Se comprobó que el bromo disminuía la conductividad. El efecto de la adición de fluoruro de potasio era aumentar la conductividad. El coeficiente de temperatura en este caso era positivo, y era evidente la existencia de un potencial de descomposición de 0,50-0,60 voltios. Otra observación, que quizá tenga importancia, es que al intentar electrolizar trifluoruro de bromo no se observó ningún desprendimiento de gas. El líquido tenía al principio un color amarillo pálido en toda la célula. Con la electrólisis, el compartimiento catódico se hizo rojo-pardo y el del ánodo permaneció amarillo. En el tubo, que unía

ambos, había un límite estable de color. Como hipótesis de investigación, hemos tratado de explicar este fenómeno suponiendo la asociación en el líquido puro como sigue:

$$2\,BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$

El catión puede descomponerse en la descarga formando BrF + Br; ambos son coloreados, mientras que el anión puede ir a $BrF_3 + BrF_5$—los dos son amarillos—. Donde estos productos se reúnen sería de esperar una reacción de oxidación-reducción con reducción de BrF_3. Del coeficiente de temperatura negativo se deduce la estabilidad menor del BrF_4^- a más altas temperaturas.

Algún fundamento para este tipo de hipótesis lo proporciona la síntesis de los compuestos $KBrF_4$, $Ba(BrF_4)_2$ y $AgBrF_4$, en la cual el ión $(BrF_4)^-$ parece existir como entidad. Esta investigación, realizada por A. G. Sharpe, empezó con la observación de que era difícil por completo extraer el trifluoruro de bromo a partir de ciertos compuestos inorgánicos. El estudio detenido de este efecto se realizó con fluoruros metálicos que, hablando en términos amplios, se comportan de alguno de los siguientes modos al ser tratados con el BrF_3:

1.° El BrF_3 se separó cuantitativamente sin variación en el fluoruro (p. ej., LiF, AlF_3).

2.° El BrF_3 convirtió el fluoruro metálico (u otro haluro) en el estado de mayor valencia (p. ej., $UF_4 \rightarrow UF_6$).

3.° Trifluoruro de bromo retenido, formando un compuesto (KF, AgF, BaF_2). La retención del trifluoruro de bromo se comprobó que correspondía en el caso de KF, BaF_2 y AgF a los compuestos estequiométricos $KBrF_4$, $Ba(BrF_4)_2$ y $AgBrF_4$. En otros casos (por ejemplo, para NaF) había una clara evidencia de que el BrF_3 era mantenido, pero las proporciones eran indefinidas. Estos fluoruros, debe ser resaltado, eran insolubles o escasamente solubles en BrF_3, mientras que KF, BaF_2 y AgF eran solubles. Es, pues, posible que los efectos del revestimiento impidieran una conversión completa o que el compuesto formado tuviera una elevada tensión de disociación de BrF_3 y, por tanto, se descomponían en el vacío.

El compuesto $KBrF_4$, que ha sido el más minuciosamente estudiado es un sólido blanco que perdía BrF_3 al calentarse por

encima de los 200°, permaneciendo el halógeno más electrone
tivo con el metal alcalino. Esto parangona la conducta del KI
y la del $RbFICl_3$ al calentar. Con agua, el bromofluoruro po
sico se descompuso más rápidamente, pero con mucha menor v
lencia que el trifluoruro de bromo. En otros aspectos también
el bromofluoruro mucho menos reactivo que el trifluoruro de b
mo. El último, por ejemplo, reacciona explosivamente con dis
ventes hidrocarburos, en tanto que el $KBrF_4$ no es reactivo a
temperatura ambiente.

Esta investigación se halla aún en las primeras fases, mas l
mos de mencionar que la radiografía de rayos X del $KBrF_4$ es m
distinta de la del KF. Es posible que se encuentre que el ión BrI
tenga una configuración similar a la del ión ICl_4^-. Poseemos
guna evidencia de que el pentafluoruro de yodo sea retenido sin
larmente por el KF, aproximándose la relación de las dos susta
cias en el producto a la fórmula KIF_6. El trifluoruro de cloro, p
otra parte, no era retenido por ninguno de los haluros examin
dos, y esto es consecuente con el hecho de que en el estado pu
es un no conductor y por ello presumiblemente no forma un i
ClF_4^-. Nosotros proyectamos una investigación siguiendo estas c
rectrices con otros fluoruros de halógenos.

El último punto al que deseo referirme concierne también a l
fluoruros halogénicos, considerados en esta ocasión como agent
fluorantes. El trabajo experimental se ha realizado en mi labor
torio por los señores A. A. Banks, R. N. Hasseldine y V. Kerr
gan, y se refiere a los fluoruros BrF_5 y IF_5. Estos muestran u
buena gradación en su reactividad, siendo el primero, *grosso mod*
equivalente al fluor líquido, aunque más fácil de manejar a caus
de sus puntos de ebullición más altos. Se les hizo reaccionar co
los haluros del carbono del tipo CX_4(X=Cl, Br o I) en apara
de sílice o de metal, a la presión atmosférica o en autoclave. L
productos identificados se muestran en la tabla siguiente:

TABLA IV

Fluoruros de halógeno	Haluros de carbono	Productos
BrF_3	CCl_4	CCl_3F, CCl_2F_2, $CClF_3$, CF_4
	CBr_4	CBr_3F, CBr_2F_2, $CBrF_3$, CF_4
	CI_4	CBr_2F_2, $CBrF_3$, CF_4
IF_5	CBr_4	CBr_3F, CBr_2F_2, CF_4
	CI_4	CIF_3,
	C_2I_4	C_2IF_5

No voy a entrar separadamente en los métodos empleados. Variando las proporciones de los reactivos, fué posible obtener los productos mencionados con bastante buenos rendimientos. Es notable que no se formara en la reacción entre BrF_3 y CI_4 yodofluoruro de carbono. El pentafluoruro de yodo era, no obstante, suficientemente moderado en su acción de fluoración para dar CI_3F en excelente proporción. Este compuesto, nuevo en la bibliografía química, tiene gran importancia potencial, según se verá después. El compuesto C_2I_4 se eligió para la preparación de C_2IF_5, puesto que el C_2I_6 no parece haber sido preparado.

Los compuestos CIF_3 y C_2IF_5, hirviendo cada uno, respectivamente, a —22,5° y 13°, son reconocidos como los análogos del fluor a los yoduros de metilo y etilo, con los radicales fluorocarbónicos CF_3 y C_2F_5, en lugar de CH_3 y C_2F_5. Esperábamos, sintetizando estas sustancias, poder proceder directamente, por la síntesis de Grignard, a la preparación de una serie de derivados organo-metálicos conteniendo radicales fluorocarbónicos. No se conocen tales compuestos, y no es posible obtener un reactivo de Grignard a partir del análogo del cloro $CClF_3$. Con el yoduro, sin embargo, parecían ser mejores las perspectivas. Desgraciadamente, los métodos habituales de preparar un reactivo de Grignard fracasaron con el CIF_3. Pueden adelantarse dos explicaciones de este hecho. O bien el compuesto $MgCF_3I$ es inestable como resultado de un carácter altamente negativo del fluor, o, lo que es más probable, el compuesto reacciona con el disolvente. El problema se acometió después a través de la preparación de un derivado del mercurio, sin el empleo de un disolvente. Se encontró que el CIF_3

o el C_2IF_5, o bien reaccionaba con mercurio en un tubo cerrado calentándolo hasta 100-150°, o por radiación. El producto en cada caso, por extracción con acetona, dió un material cristalino, blanco, y fueron caracterizados los dos compuestos yoduro de mercurio trifluorometilo (p. f., 112,5°) y yoduro de mercurio-pentafluoretilo (p. f., 87,5-88,5°). Fracasaron aquí de nuevo los métodos convencionales para obtener los compuestos $Hg(CF_3)_2$ y $Hg(C_2F_5)_2$, pero se ha demostrado como posible preparar el primero por reacción de $HgCF_3I$ con amalgama de plata o cobre. Bastante inesperadamente el mercurio-ditrifluorometilo mostró ser un *sólido* blanco (p. f., 162°) que sublimó rápidamente y era soluble en agua. Es posible que el gran carácter dipolar de la unión C—F sea responsable de que esta sustancia sea sólida, mientras que el $Hg(CH_3)_2$ sea un líquido. La misma hipótesis puede explicar la solubilidad en el agua. En este punto llegamos a la posición tal como la conocemos hoy día. Muchas de las posibilidades de este campo son evidentes por sí mismas—la preparación de otros derivados metálicos y no metálicos ulteriores conteniendo los radicales simples fluorocarbonados y la preparación de derivados simples, tales como CF_3OH y CF_3NH_2—. Esperamos de estos estudios no sólo poder sintetizar una serie de nuevos compuestos, sino obtener también datos de distancias y energías de enlace, como asimismo establecer las condiciones para la existencia de radicales libres CF_3 y C_2F_5.

4—ELECTROQUIMICA DE LOS CONDUCTORES DE NUCLEO. III,

por ANGELA ZOIDO *y* C. GÓMEZ HERRERA

INTRODUCCIÓN

Continuando los trabajos citados en una comunicación ante-
or (1), se ha procedido a estudiar la variación que presenta el po-
ncial an-electrotónico con la intensidad de la corriente eléctrica,
tilizando distintos tipos de conductores de núcleo. Los resultados
ue se obtengan son de gran interés para la interpretación físico-
uímica de los fenómenos que se producen al paso de la corriente
or los citados conductores.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y su preparación.—En todas las experiencias se ha utilizado como núcleo un alambre de cobre perfectamente limpio y pulimentado. El tubo de vidrio en el que se ha introducido el núcleo y el electrólito es de 2 cm. de diámetro y 90 cm. de longitud y está provisto de tubuladuras laterales a las distancias que se indican en la figura 1.

La corriente polarizante fué tomada de una batería de acumuladores, empleándose como electrodos dos láminas de platino liso, separadas por una distancia de 20 cm. Los electrodos sonda utilizados para medir el potencial electrotónico fueron dos alambres de platino, que permanecieron fijos durante todas las experiencias, a una distancia de 10 y 30 cm. del ánodo, respectivamente.

Soluciones empleadas.—Se han utilizado soluciones de los cloruros de potasio, calcio y aluminio, puros para análisis, preparándose cinco de cada uno de ellos con normalidades variables entre 1 N y 0,05 N.

Las soluciones de cloruro potásico se prepararon por pesada; las de cloruro cálcico se valoraron por permanganimetría, y las de cloruro de aluminio, gravimétricamente como Al_2O_3.

Circuito.—El esquema está representado en la figura 1.

Para modificar la intensidad de la corriente aplicada a los electrodos polarizantes se montó en serie con este circuito una resistencia variable. El potencial

(1) L. BRÚ y C. GÓMEZ HERRERA: Estos ANALES, 43, 169 (1947).

entre dichos electrodos no fué siempre constante, sino que varió entre 2 y voltios, lo que no afecta prácticamente al resultado, según se indicó en la municación anterior.

Como voltímetro para medir el potencial electrotónico se ha empleado galvanómetro de espejo muy sensible, conectado en serie con una resistencia

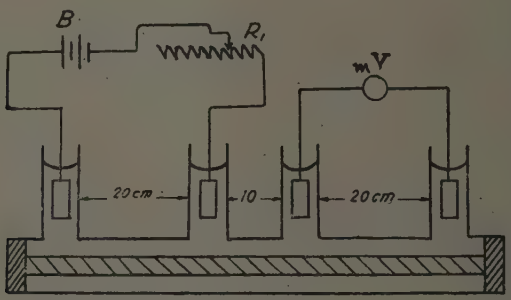
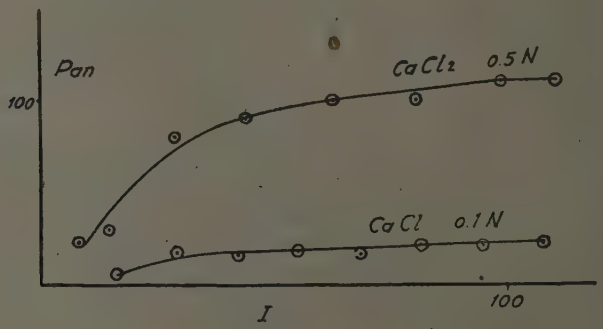


Figura 1

200.000 ohmios, desprovista de autoinducción, y un shunt que permitía regula la intensidad de la corriente que atravesaba el galvanómetro.

Para que la densidad de corriente fuese la misma en todos los casos se su mergieron los electrodos polarizantes hasta una altura tal que la superficie elec tródica fuera del orden de unos 2 cm^2.



Gráfica 1

Resultados experimentales

Al cerrar el circuito se observó que las primeras medidas del potencial elec trotónico, efectuadas con disoluciones que aún no habían sido sometidas al pas de la corriente, eran irregulares, pero dejando pasar la corriente se vió la cons

ncia en los valores de las medidas, y éstos son los que se expresan a continuación :

Soluciones de cloruro potásico

$c = 1$ N		$c = 0{,}5$ N		$c = 0{,}2$ N	
Intensidad	Potencial	Intensidad	Potencial	Intensidad	Potencial
10	50	10	70	10	90
30	135	30	140	20	110
60	140	50	150	30	120
80	150	80	150	40	120
120	185	100	150	60	130
160	195	120	150	70	120
200	195	150	150	80	130

$c = 0{,}1$ N		$c = 0{,}05$ N	
Intensidad	Potencial	Intensidad	Potencial
10	60	10	60
20	70	20	70
30	80	30	70
40	90	40	70
50	100		
60	100		

Soluciones de cloruro cálcico

$c = 1$ N		$c = 0{,}5$ N		$c = 0{,}2$ N	
ntensidad	Potencial	Intensidad	Potencial	Intensidad	Potencial
10	0	15	10	10	0
15	15	20	30	15	10
27	55	32	80	20	10
50	105	45	90	25	20
67	95	60	100	30	30
80	105	75	100	40	40
100	113	90	110	45	50
120	125	100	110	55	50
150	145			60	50

$c = 0{,}1$ N		$c = 0{,}05$ N	
Intensidad	Potencial	Intensidad	Potencial
10	15	10	15
15	15	20	25
20	35	25	25
25	35	30	35
30	35	35	35
35	45	40	45
40	45		
45	45		

Soluciones de cloruro de aluminio

$c = 0{,}45$ N		$c = 0{,}22$ N	
Intensidad	Potencial	Intensidad	Potencial
15	45	10	10
20	90	15	60
25	108	20	110
30	108	25	120
40	126	30	130
50	126	40	160
60	135	45	160
		50	160

$c = 0{,}1$ N		$c = 0{,}05$ N	
Intensidad	Potencial	Intensidad	Potencial
15	65	10	30
20	100	15	45
25	100	20	60
30	110	25	60
35	110	30	60

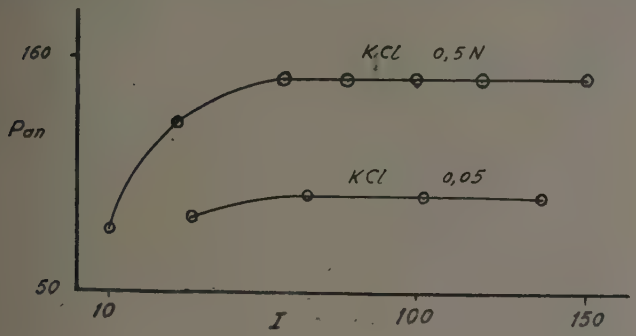
Los valores de la intensidad de la corriente polarizante vienen expresado en miliamperios, y los del potencial an-electrotónico, en milivoltios.

Las gráficas 1.ª, 2.ª y 3.ª representan estas funciones a distintas escala para algunos de los ensayos realizados.

Fenómenos observados.—Al cesar el paso de la corriente se produce un

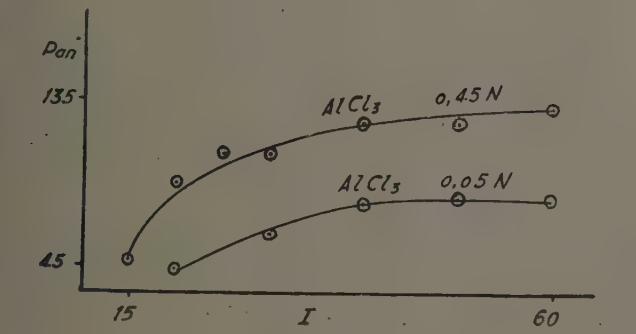
equeña desviación del galvanómetro en sentido opuesto, debida a la polarización de los electrodos sonda de platino.

En la zona del alambre metálico, situada en las proximidades del ánodo, se produce un abundante desprendimiento de burbujas gaseosas durante el paso



Grafica 2

de la corriente, pero no aparece en una solución sin tratar, sino cuando ha circulado un poco la corriente por ella. Este fenómeno coincide con la irregularidad antes citada que se observa en el electrotono al circular por primera vez la corriente en una solución. Si se abre el circuito y se vuelve a cerrar, el des-



Gráfica 3

prendimiento de burbujas es inmediato y el valor del potencial electrotónico se mantiene constante.

También se observa en las inmediaciones del ánodo un enrojecimiento del alambre de cobre, y en algunos casos, con soluciones más concentradas, llega a ennegrecerse. En las proximidades del cátodo el alambre de cobre se recubre de una capa azul verdosa, coloración que con el tiempo va tomando la solución en esta zona.

Interpretación de los resultados

En las gráficas se puede observar que a medida que crece la intensidad la corriente polarizante, el aumento relativo del potencial electrotónico se hacienda menor, hasta que prácticamente alcanza un valor máximo fijo.

Según la interpretación dada en la comunicación anterior, el electrotono ti como origen la tendencia de la corriente a circular por las líneas de mín resistencia. En el conductor de núcleo estas líneas estarán en su mayor pa en el alambre metálico, cuya resistencia es de un orden muy inferior a la electrólito. De ello se deduce que la región del alambre situada debajo ánodo se tiene que comportar como un cátodo, en el que se descargarán, los casos que nos ocupan, los iones hidrógeno.

El an-electrotono debe, pues, atribuirse a la desviación que produce en marcha de estos iones hidrógeno las fuerzas electromotrices de sobretensi que aparecen en la interfase metal-solución.

Esta sobretensión obedece a la fórmula de Täfel, cuya representación g fica es cualitativamente del mismo tipo de las de nuestras experiencias, lo confirma la interpretación anterior.

Queda también confirmado que el electrotono se debe a la circulación las cargas y no al potencial polarizante, puesto que éste lo hemos variado modo irregular en algunas experiencias y en otras ha permanecido constar sin alterar en absoluto las medidas del electrotono.

Conclusiones

1.ª Los valores del potencial an-electrotónico en los condu tores de núcleo formados por un alambre de cobre y solucion acuosas de los cloruros de potasio, calcio y aluminio, aumentan c la intensidad de la corriente polarizante, tendiendo a un valor m ximo fijo para las intensidades más elevadas.

2.ª Estos resultados están de acuerdo en principio con la i terpretación de que el electrotono se produce al polarizarse la s perficie metálica del conductor de núcleo.

Laboratorio de Física de la Universidad de Sevilla.
Instituto A. de Gregorio Rocasolano del
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Sevilla, abril 1948.

44. CORROSION Y COMPORTAMIENTO ANODICO DEL HIERRO Y LOS ACEROS EN ACIDOS DILUIDOS, *por* J. CALLEJA

SUMMARY

pH changes in the electrolytic layer close to an horizontal anode have been udied in conection with other variables which are to be cosidered in the ectrolytic process.

One of the usual technics followed by U. R. Evans and coworkers in Co-rosion Research Section, Chemical Dept. of Cambridge University, has been sed.

pH—time curves have a parabolic shape, and some of them present one or wo arrests in pH growth, which appear at pH=1,85 and pH=2,25 respec-ively.

We think it is due to the formation of H_2SO_4—$(HSO_4)_2Fe$ and $(HSO_4)_2Fe$—$FeSO_4$ systems, or perhaps to the only system $x\ H_2SO_4$, $y\ Fe(OH)_2$, which or definite values of x/y quotient behaves as a buffer, at the indicated pH alues.

In anodic solution of an horizontal iron piece appears an ohmic resistence ue to a drop of conductivity in the electrolyte layer close to the anode, whereby he current density falls off and the anodic potential becomes more negative, nd consequently the electrode separates itself of the appropriated conditions or passivity.

Anodic attack just like spontaneous corrosion, can then only cess, if an cid exhaustion takes place.

Passivity appears only at such current densities for which in actual experi-ental conditions corresponds passive potentials, and in the present case, cannot e neither a time phenomenon, nor a consequence of pH growth, for it is ever greater then 5.

Con el fin de completar uno de los aspectos que presenta la disolución anódica del hierro en ácidos diluídos, tema ampliamente estudiado por varios autores y particularmente por W. J. Muller (1), nos propusimos determinar la variación de pH que se observa en el electrólito en inmediato contacto con el ánodo, así como las posibles relaciones entre sus valores y los de las restantes variables que intervienen en el proceso electrolítico.

Se siguió una de las técnicas empleadas por U. R. Evans y colaboradores en el Laboratorio de Corrosión del Departamento Químico de la Universidad de Cambridge.

Como ánodos se utilizaron en las distintas experiencias diferentes clases de acero, particularmente «ferrotype» y «mild steel», y como electrólito, ácido sulfúrico a concentraciones de 0,1 y 0,05 N. Se han estudiado varias densidades de corriente y en algunas de las experiencias se han hecho medidas del potencial anódico.

Tecnica utilizada

Se emplearon en la mayor parte de los casos ánodos circular que constituían el fondo de las vasijas cilíndricas que sirvieron c cuba electrolítica, a las cuales se adherían mediante materias plás cas. Como tales dieron excelente resultado el poliestireno y la dis lución etérea de acetato de celulosa. Alrededor del vaso de vidr desfondado, apoyado sobre la lámina que se utiliza como ánodo, también sobre ésta, se aplica exteriormente una película de una d solución de poliestireno al 20 %. Sobre ella, una vez seca, se apl can sucesivamente otras varias de acetato de celulosa disuelto e éter, manteniendo el vaso a presión sobre la lámina, en tanto qu aquéllas se secan. En otras experiencias se emplearon ánodos d forma cuadrada o rectangular, colocados dentro de vasos en cuy fondo se fundía previamente pisceina ; la pieza que iba a servir d ánodo, cubierta con poliestireno salvo en la parte que iba a ser ac tiva, se engastaba en la pisceina, vertiéndose después parafina fun dida sobre la parte cubierta, con lo que se aseguraba la adherenci a la pisceina.

De este modo se pudo disponer de ánodos horizontales y al pro pio tiempo era dado medir la superficie activa del electrodo, cono ciéndose así con bastante exactitud la densidad de corriente en cad caso.

Dentro de las vasijas así preparadas y que formaban el recint anódico, se introducían a una cierta altura otros vasos de porcela na porosa conteniendo el cátodo constituído por una lámina de ní quel. De este modo se evita la difusión entre las zonas anódica y catódica y que los productos formados en ésta puedan perturbar la medidas hechas en aquélla.

A fin de evitar cualquier agitación o movimientos de convección en el anólito, causados por diferencias de temperatura o corriente de aire, la cuba electrolítica se mantenía en el interior de una cáma ra termostática a la temperatura ambiente (unos 12-14° C.), constan te durante cada experiencia.

La corriente para la electrólisis se tomaba de una batería d acumuladores o de la red continua (20 ó 110 voltios, respectivamen te), según la resistencia de la célula. Se tuvo buen cuidado de qu en ningún caso se calentase el anólito por efecto del paso de la co rriente, lo que sin duda hubiera sido causa de errores en la medid

del pH. En los casos en que se hicieron medidas de potencial, se utilizó un potenciómetro de válvula con sensibilidad de 1 milivoltio; los potenciales que se dan están referidos al semielemento de calomelanos saturado. La intensidad de la corriente se midió con aproximación mayor de 1 miliamperio. En algunos casos se llevaron también a cabo medidas de tensión en bornes.

Dado que la medida de pH había de hacerse en la capa de líquido en inmediato contacto con el ánodo, y con mínimas porciones de muestra (del orden de muy pocas gotas), a fin de no modificar las condiciones del ánodo en funcionamiento ni tampoco las del anólito, se utilizó un procedimiento de toma de muestra, así como un método microcolorimétrico, los cuales se describen a continuación.

Por lo que hace a la toma de muestra, se hacía a intervalos de quince a treinta minutos, a fin de hacer despreciables de una toma a otra las pequeñas perturbaciones que a cada operación pudieran introducirse. Para ello se utilizaba un tubo de vidrio de diámetro ordinario estirado en un capilar largo y provisto en su parte superior de una pequeña pera de goma sobre la que se podía actuar mediante una pinza de tornillo. El tubo se introducía en el líquido por medio de otro de mayor diámetro, fijo a un soporte, y que servía de guía al primero, evitándose así al máximo las perturbaciones.

Durante la operación se actuaba con la pinza sobre la pera de goma, impidiendo que entrase líquido en el capilar antes de que éste hubiese alcanzado el fondo, pero sin que al hacerlo salga aire cuyas burbujas agitarían el líquido. Una vez que el extremo del capilar se apoya en el fondo, se afloja la pinza, permitiendo la entrada del líquido en el capilar en cantidad correspondiente a unas pocas gotas.

Se retira el capilar, que se limpia y seca exteriormente con papel de filtro, y de su contenido se desprecian las primeras y últimas gotas, tomando por término medio unas cinco gotas de la parte central, teniéndose así una mayor seguridad de trabajar con líquido correspondiente a la capa en inmediato contacto con el ánodo.

La muestra se pasa a una placa de porcelana para colorimetrías a la gota y se le añade una gota del indicador adecuado, y otra a cantidades iguales (medidas con el mismo capilar, previamente limpio y seco) de disoluciones tampón de pH perfectamente conocido y próximo al de la muestra a analizar, con las cuales se compara ésta.

Se prepararon disoluciones tampón, según Walpole, Mc Ilvaine

y Clark y Lubs (2), desde pH = 0,5 hasta pH = 10, si bien no hu necesidad de utilizar más que las de pH comprendido entre 1 y El pH de estas disoluciones se contrastó por medio de determir ciones hechas con un electrodo de vidrio.

Para la comparación se utilizaron varios indicadores, especia mente bromotimol y azul de bromofenol.

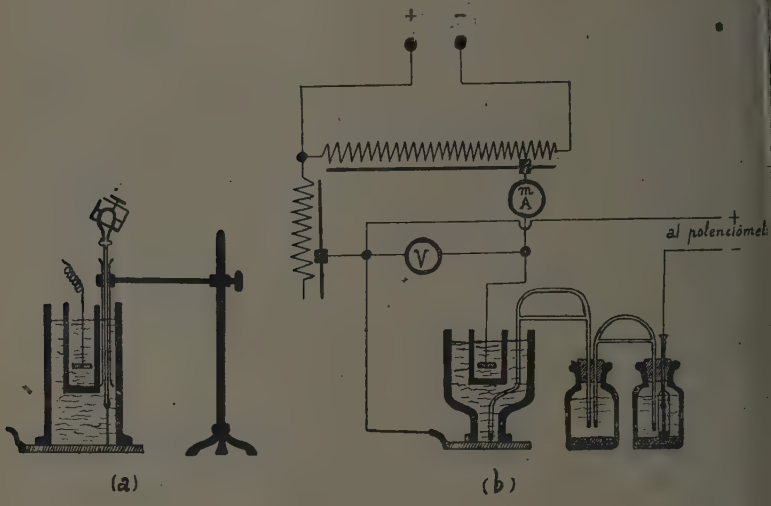


Figura 1

Las vasijas descritas (*a*), así como el esquema general del apa rato (*b*), quedan de manifiesto en la figura 1.

Parte experimental

Se llevó a cabo una serie de experiencias preliminares al objeto de relacio nar las distintas variables que se toman en consideración, a la que siguió un segunda serie en que se estudió con todo detalle la variación del pH junto a ánodo. Por lo que respecta a las primeras, los resultados se muestran en lo cuadros y figuras que siguen. En las gráficas, las curvas están numeradas d acuerdo con la experiencia a que corresponden.

EXPERIENCIA 1.ª

Tiempo (minutos)	Intensidad (miliamperios)	Densidad de corriente (A/cm²)	Potencial (milivoltios)	pH
0	100	$3{,}72 \times 10^{-3}$	—524	1,1
10	»	»	—562	—
20	»	»	—568	—
30	»	»	—568	—
40	»	»	—562	—
50	»	»	—562	—
60	»	»	—562	2,6-2,8
70	»	»	—566	—
80	»	»	—564	—
90	»	»	—564	3,0-3,2
100	»	»	—568	—
110	88	$3{,}27 \times 10^{-3}$	—576	—
120	84	3,13 »	—	3,0-3,2
130	70	2,60 »	—	—
140	60	2,26 »	—	—
150	50	1,86 »	—595	3,0-3,2
160	40	1,49 »	—595	—
170	30	1,12 »	—596	—
180	20	0,74 »	—600	3,0-3,2
190	10	0,37 »	—598	—

Durante los cien primeros minutos la intensidad se mantuvo constante, y con ella el potencial, una vez alcanzado su valor estable, así como la tensión aplicada en bornes, que fué a 4,5-5,0 voltios. A partir de este punto, la intensidad comenzó a disminuir espontáneamente, por lo que fué reduciéndose a los valores señalados; consecuentemente, la tensión aplicada disminuyó y el potencial anódico se hizo más negativo. El pH creció al principio, manteniéndose después en un valor constante.

EXPERIENCIA 2.ª

Anodo: Ferrotype. Electrólito: H_2SO_4 0,02 N. Superficie: 16 cm².

Tiempo (minutos)	Intensidad (miliamperios)	Densidad de corriente (A/cm²)	Potencial (milivoltios)	Tensión (voltios)	pH
5	150	$9{,}3 \times 10^{-3}$	—560	7,30	1,6
15	130	8,1 »	—569	7,40	—
20	120	7,5 »	—572	—	—
25	112	7,0 »	—575,5	7,45	—
30	108	6,75 »	—577	—	—
35	100	6,25 »	—579,5	—	—

Tiempo (minutos)	Intensidad (miliamperios)	Densidad de corriente (A/cm²)	Potencial (milivoltios)	Tensión (voltios)	pH
40	97	6,0 »	—580	—	—
45	92	5,75 »	—582	7,50	—
50	86	5,37 »	—583,5	—	—
55	81	5,0 »	—584,5	—	—
60	76	4,75 »	—586	7,52	—
65	74	4,62 »	—586,5	—	—
70	73	4,36 »	—586,5	—	—
75	72	4,50 »	—587	7,54	—
80	71	4,43 »	—588,5	—	—
85	70	4,37 »	—589	—	—
90	70	4,37 »	—589	7,55	3,6
305	—	—	—	—	4,1

Se comenzó la experiencia haciendo pasar una intensidad de 200 miliamperios, que se mantuvo durante treinta minutos; a partir de entonces comenzó a disminuir por sí misma, al ritmo que puede apreciarse. La tensión apenas varió, mientras que el potencial fué haciéndose más negativo.

EXPERIENCIA 3.ª

Anodo: Ferrotype. Electrólito: H_2SO_4 0,01 N. Superficie: 14,5 cm².

Tiempo (minutos)	Intensidad (miliamperios)	Densidad de corriente (A/cm²)	Potencial (milivoltios)	Tensión (voltios)	pH
0	40	$2{,}76 \times 10^{-3}$	—	7,40	2,0
45	24,5	1,69 »	—582	7,50	—
60	13,5	0,93 »	—596	7,60	—
75	10	0,69 »	—604,5	7,75	—
90	—	—	—609	—	—
105	9	0,62 »	—610	—	2,9

Las variaciones de potencial, tensión y pH observados al disminuir espontáneamente la intensidad, confirman los resultados de las experiencias 1.ª y 2.ª

EXPERIENCIA 4.ª

Anodo: Ferrotype. Electrólito: H_2SO_4 0,01 N. Superficie: 14,5 cm^2.

Intensidad (miliamperios)	Densidad de corriente (A/cm^2)	Potencial (milivoltios)	Tensión (voltios)
5	$0{,}31 \times 10^{-3}$	—646	—
7,5	0,47 »	—641	2,35
10	0,62 »	—633,5	3,10
12,5	0,78 »	—623,5	3,90
15	0,94 »	—606,5	4,85
17,5	1,10 »	—608	5,80
20	1,25 »	—592	6,75
22,5	1,41 »	—585	—
25	1,56 »	—580	—

Se aumentó la intensidad a intervalos de cinco minutos, observándose un esplazamiento del potencial en sentido menos negativo.

EXPERIENCIA 5.ª

Anodo: Ferrotype. Electrólito: H_2SO_4 0,3 N. Superficie anódica: 14,5 cm^2 Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Intensidad (miliamperios)	Densidad de corriente (A/cm^2)	Potencial (milivoltios) Ascendente	Potencial (milivoltios) Descendente	Tensión (voltios)
10	$0{,}69 \times 10^{-3}$	—566-544	—540	0,20
20	1,38 »	—534	—529	0,35
30	2,07 »	—526	—529	0,55
40	2,76 »	—520	—498	0,65
50	3,45 »	—515	—484	0,85
60	4,14 »	—510	—474,5	1,20
70	4,83 »	—506,5	—468	1,45
80	5,52 »	—502,5	—464	1,75
90	6,21 »	—500	—460	2,10
100	6,90 »	—4,98	—462-458	2,38
350	2,51 »	—450	—	2,38

Se corroboran los resultados hallados en la experiencia 4.ª, habiéndose forzado las condiciones para obtener pasividad, lo que se consiguió, observándose, junto con un abundante desprendimiento de oxígeno, una caída de intensidad y un desplazamiento del potencial hacia valores positivos altos. La curva descendente, obtenida al disminuir la intensidad, una vez el ánodo se hubo pasi-

vado y se desprendió oxígeno sobre él, muestra, aun en el estado activo, lores del potencial menos negativos que la ascendente, lo que indica una n dificación de la superficie anódica, tal vez debida a una carga de oxígeno.

En la experiencia 6.ª se amplían los resultados de las anteriores, especi mente los de las tres primeras, a densidades de corrientes más bajas. En e se polarizó el ánodo durante los noventa primeros minutos, haciendo pasar p él hasta 50 miliamperios; a partir de este momento, la intensidad cae espo táneamente y el potencial crece en sentido negativo, mientras que la tensió como en las experiencias 2.ª y 3.ª, apenas varía.

EXPERIENCIA 6.ª

Anodo: Ferrotype. Electrólito: H_2SO_4 0,02 N. Superficie anódica: 100 cm

Tiempo (minutos)	Intensidad (miliamperios)	Densidad de corriente (A/cm²)	Potencial (mfilvoltios)	Tensión (voltios
90	50	$5{,}00 \times 10^{-4}$	—	—
170	22	2,20 »	—602	5,25
180	17,5	1,75 »	—606	»
185	15	1,50 »	—610	»
190	13	1,30 »	—613	»
195	11	1,10 »	—616	»
200	9,5	0,95 »	—618	»
205	8	0,80 »	—621,5	5,30
210	6	0,60 »	—626	»
220	4	0,40 »	—634	»
235	3	0,30 »	—641	»
260	2,5	0,25 »	—657	»
280	2	0,20 »	—664	»
315	2	0,20 »	—669	—
360	2	0,20 »	—670	—

Los gráficos de las figuras 2 y 3 muestran los resultados de los cuadros a teriores.

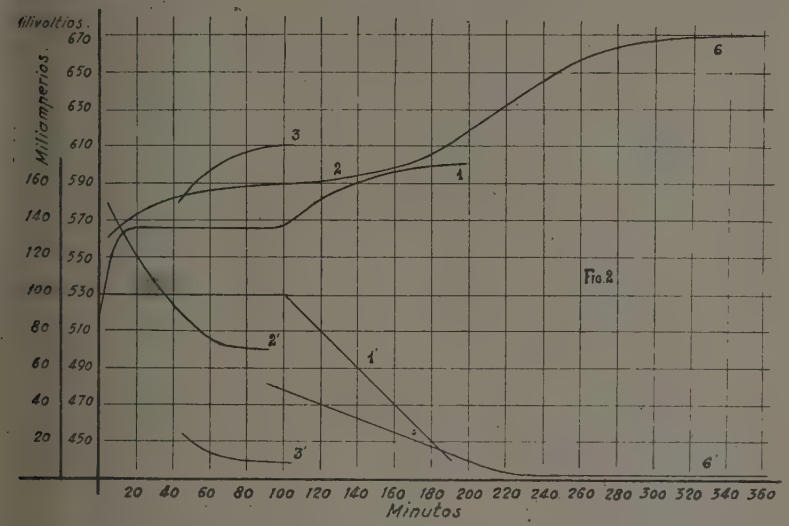
De las experiencias precedentes se deducen los siguientes hechos, de los q volveremos a ocuparnos posteriormente:

1.º Si la densidad de corriente se mantiene constante, el potencial anódic se mantiene también constante, una vez alcanzado el valor definitivo.

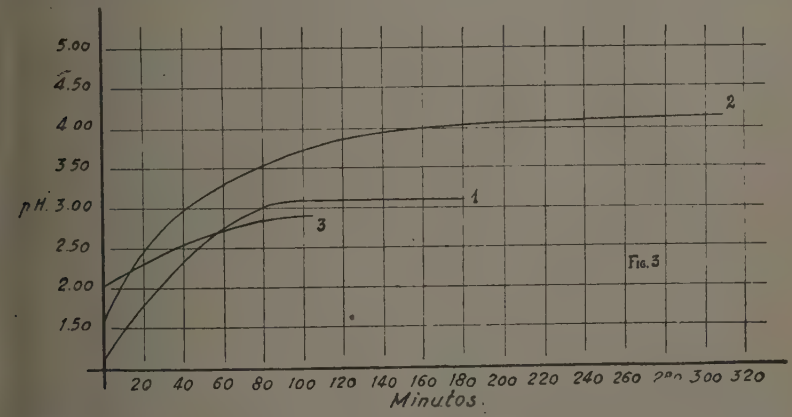
2.º Cuando la densidad de corriente crece, el potencial se hace menos n gativo.

3.º Siempre que la densidad de corriente disminuye espontánea o provoc damente, el potencial anódico crece en sentido negativo. En casi todas las e periencias se observó con el tiempo una caída espontánea de la intensida acompañada de un desplazamiento del potencial anódico hacia valores cad vez más negativos, lo que parece indicar que se debe a la aparición de un resistencia de tipo óhmico. Este desplazamiento del potencial aleja al ánod de las condiciones que favorecen la pasividad.

4.º El pH de la capa de anólito en inmediato contacto con el ánodo, crece con el tiempo, primero rápida y después lentamente, tendiendo a un valor



límite constante, en la forma que indica el gráfico de la figura 3, cuyas curvas corresponden a las experiencias 1.ª, 2.ª y 3.ª



ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL pH EN LAS INMEDIACIONES DE UN ÁNODO HORIZONTAL DE HIERRO EN LA ELETRÓLISIS DEL ÁCIDO SULFÚRICO DILUÍDO

Según la cuarta de las conclusiones anteriormente señaladas, el pH crece, primero rápida y después lentamente, hasta alcanzar un valor prácticamente constante. Se pensó en estudiar esta variación con más detalle y exactitud, a cuyo fin fueron realizadas las experiencias que se detallan en el cuadro que sigue, las cuales se llevaron a cabo en la forma que queda indicada:

CUADRO I

N.º de la experiencia	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Electrólito $H_2SO_4 \times N$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,5
Material anódico	ferrotype	ferrotype	ferrotype	ferrotype	ferrotype	mild steel	ferrotype	ferrotype	ferrotype	mild steel	ferrotype	ferrotype
Superficie anódica, cm^2	14,5	16	14,5	14,5	26,85	16	28,65	14,5	16	110	3,45	3,14
Intensidad, miliamperios	50	110	11	11	10	275	10	50	110	40	30	15
Densidad de corriente $A/(cm^2)$	$0,345\times10^{-2}$	$0,69\times10^{-2}$	$0,69\times10^{-3}$	$0,69\times10^{-3}$	$0,345\times10^{-3}$	$1,72\times10^{-2}$	$0,355\times10^{-3}$	$0,345\times10^{-2}$	$0,69\times10^{-2}$	$0,345\times10^{-3}$	$0,87\times10^{-2}$	$0,48\times10^{-2}$

TABLA I

...a la ...ancia	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
...po ...itos)	pH											
0	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,40	1,40	1,40	1,40	1,10	1,10
5	2,32	2,20	—	1,33	1,24	—	—	—	2,90	—	—	—
0	—	—	1,24	—	—	—	1,57	—	—	1,52	—	2,85
0	2,64	2,64	—	—	1,30	3,50	—	—	4,00	—	3,20	—
5	—	—	—	1,56	—	—	—	—	—	—	—	—
0	—	—	—	—	—	—	1,77	3,20	—	1,71	—	3,25
5	3,20	3,20	—	—	1,30	—	—	—	—	—	3,40	—
0	3,55	—	—	1,85	—	3,80	1,85	—	4,20	1,85	3,50	3,50
5	3,60	3,60	1,71	—	1,42	—	—	—		—	—	—
0	—	—	—	—	—	—	2,24	—		2,10	—	—
0	—	3,70	—	2,10	1,42	3,95	—	—		—	—	—
0	—	—	—	—	—	—	2,26	—		2,24	—	3,80
5	—	—	1,99	—	—	—	—	—		—	—	—
2,5	—	—	—	—	1,57	—	—	—		—	—	—
20	—	—	—	2,26	—	4,07	2,28	—		2,26	—	—
25	—	—	—	—	1,65	—	—	3,95		—	3,775	—
35	—	3,80	2,20	—		—	—	—		—	—	—
40	—	—	—	—		—	2,32	—		2,35	3,75	—
50	3,96	3,80	2,26	2,32		4,10	—	4,00		—	—	—
60		—	—	—		—	2,32			—	—	—
80		3,80	—	—		—	—			2,48	—	—
00		—	—	—		—	—			2,54	—	—
20		—	—	—		—	—			2,68	—	—
40		—	2,43	2,64		4,10	—			—	—	—
70		—	—	2,90			—			—	3,72	—
80		—	—	—			3,20			—	—	—
00		—	3,30	—			3,40			—	—	—
20		—	—	—			3,50			—	—	—
30		—	3,35	3,10			—			—	—	3,70
60		—	—				—			—	3,72	3,80
90		—	3,35				—			—	3,73	—
20		—	—				—			—	3,75	3,80
40		—	—				3,50			—		—
80		—					—			—		3,80

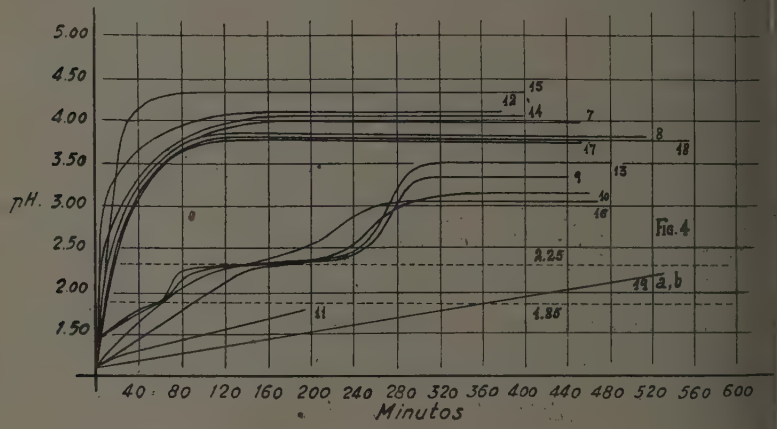
En algunas de estas experiencias y las siguientes se hizo patente un gel amarillo-verdoso o circunstancialmente amarillo-pardo que se forma sobre la superficie del ánodo, que con el tiempo va adquiriendo un espesor cada vez mayor. Al mismo tiempo, la tensión superficial del electrólito junto al ánodo, de la cual se hicieron medidas, crece paralelamente a la formación del precipitado gelatinoso. Este puede constituir en sí una resistencia óhmica que ex-

plicaría la caída de intensidad y el consiguiente desplazamiento de poten
en el sentido ya indicado. Ello hizo necesario en todas las experiencias el
gradualmente la tensión aplicada, a fin de mantener constante la densidad
corriente.

En el anólito y al final de las experiencias se encontraron, cuando n
muy ligeras trazas de iones férricos; en ningún caso se llegó al despre
miento de oxígeno, por no alcanzarse las densidades de corriente apropia
para que esto ocurra.

En la figura 4 se representan las curvas correspondientes a los valores
cuadro I. Ellas muestran una variación rápida al principio y lenta despu
tendiendo asintóticamente a un valor límite. De su observación se deprend
los siguientes hechos:

1.° La variación del pH es más rápida y tiene lugar en mayor extens
cuando el hierro funciona como ánodo que cuando no pasa corriente por



es decir, en experiencias de corrosión espontánea, para igual concentración
inicial de ácido.

2.° Para una densidad de corriente dada, la variación de pH es mayor
más rápida cuanto menor es la concentración inicial de ácido; a una concen
tración dada, el pH varía más rápidamente cuanto mayor es la densidad d
corriente.

3.° La calidad del material anódico empleado (ferrotype y mild steel) n
tiene apenas influencia en la variación de pH, a igualdad de las restante
condiciones experimentales.

4.° Tal vez lo más notorio de cuanto se ha observado sean las rodillas
retardos en el crecimiento del pH con el tiempo que muestran las curvas co
rrespondientes a las experiencias reseñadas. Se presentan, según los casos
una o dos rodillas, las cuales aparecen para un pH determinado cuyos valores
se encuadran entre 1,80-1,90 el primero y 2,20-2,30 el segundo, respectivamente
(valores medios: 1,85 y 2,25). Estas curvas son perfectamente reproducibles
como lo muestran las experiencias 9.ª y 10.ª

Puesto que lo que tiene lugar en el electrólito junto al ánodo es un aumento de la concentración de sal ferrosa hasta la saturación o incluso sobresaturación, y una consiguiente disminución de acidez, se llevaron a cabo experiencias de comparación sin paso de corriente (corrosión espontánea), poniendo en contacto con el metal, ácido de la misma concentración que el empleado en las experiencias anteriores y evitando toda agitación y cambios de temperatura como en aquéllas. Los resultados se dan en la

EXPERIENCIA 19, *a*) Y *b*)

Anodo: Ferrotype. Superficie anódica: 16 cm^2.
Electrólito: H_2SO_4 0,1 N. pH inicial: 1,10.

Tiempo (horas)	pH	Tiempo (horas)	pH
0	1,10	0	1,10
2	1,35	2,5	1,42
5	1,71	3	1,50
7	2,00	24	3,50
24	3,50		
28,5	3,95		

En este caso no aparece la rodilla, y de ello se sigue que aquéllas sólo son apreciables para determinados valores de la densidad de corriente, que, como

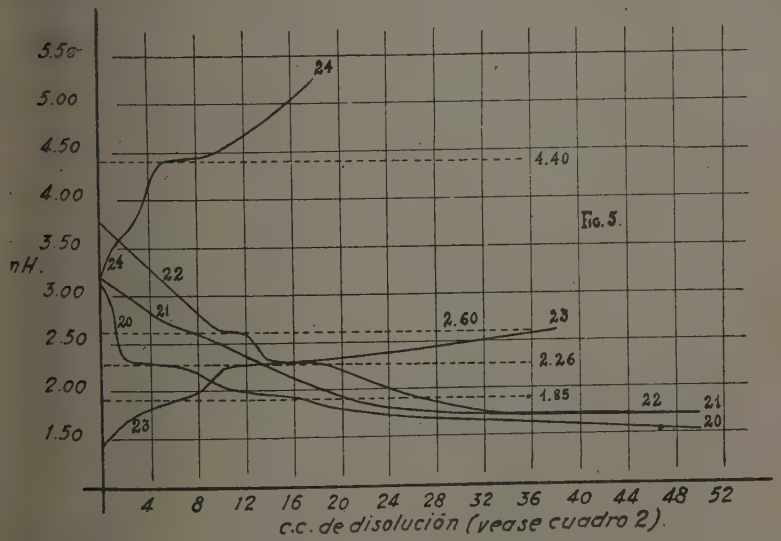


Fig. 5.

puede apreciarse, son los intermedios de los estudiados, ya que a aquellas experiencias en que la densidad de corriente fué del orden de 10^{-2} corresponden

curvas parabólicas sin rodillas, dado el rápido aumento del pH al princi
el cual impide su apreciación; en las experiencias con densidad de corrie
del orden de 10^{-3} pueden apreciarse dos, una o ninguna rodilla, dependie
posiblemente de la concentración inicial del ácido, estado inicial de la sup
ficie del electrodo, etc. Cuando sobre el metal no actúa la corriente (densi
de corriente nula), el crecimiento del pH es, por el contrario, tan lento que
rodillas quedan enmascaradas.

Si admitimos que en la disolución anódica del hierro en ácido sulfúr
diluído se forma sulfato ferroso cuya concentración va creciendo, al tiem
que decrece la inicial del ácido, un estudio de la variación del pH al añad
cantidades crecientes de una disolución saturada de sulfato ferroso a un áci
sulfúrico de concentración igual a la del empleado en las experiencias prec
dentes, puede arrojar luz sobre las variaciones de pH observadas en aquélla

Con tal objeto se realizó una serie de experiencias «en blanco» añadien
ácido a una disolución saturada de sal ferrosa y a otras diferentes, pero
igual pH inicial que la citada, tamponadas o no. Tales disoluciones fueron
en un caso y otro, una mezcla de fosfato disódico y ácido acético de pH=3,2
y otra de ftalato ácido de potasio de pH=3,75, respectivamente. El pH de l
disolución saturada de sal ferrosa fué 1,1. Inversamente se procedió tambie
a añadir una disolución saturada de sulfato ferroso a otra de ácido sulfú
rico, 0,05 N.

Los resultados obtenidos en unos y otros casos se ponen de manifiesto en e
cuadro II y experiencias 23 y 24, y el correspondiente gráfico de la figura 5

CUADRO II

Experiencia número	20	21	22
C.c. de H_2SO_4 0,05N añadidos a	10 c.c. $FeSO_4$ saturado pH=3,1	10 c.c. disolución tampón pH=3,2	10 c.c. C_6H_4 (COO) HK 0,1 N. pH=3,7
0	3,10	3,20	3,75
0,5	3,00	—	—
1	2,80	—	3,60
1,5	2,48	—	—
2	2,32	3,00	3,50
4	2,30	2,80	3,25
5	2,275	2,70	3,20
6	2,25	2,70	3,00
7	2,23	2,65	2,90
8	2,20	2,60	2,80
8,5	2,20	—	—
9	—	2,55	2,64
9,5	2,12	—	—
10	2,05	2,45	2,60
10,5	2,00	—	—
11	1,99	2,40	2,60
12	—	—	2,575

Experiencia número	20	21	22
c. de H_2SO_4 0,05N añadidos a	10 c.c. $FeSO_4$ saturado pH=3,1	10 c.c. disolución tampón pH=3,2	10 c.c. C_6H_4 (COO)$_2$ HK 0,1 N. pH=3,75
13	—	—	2,35
14	1,95	—	2,32
15	—	2,19	—
16	1,93	2,13	2,29
18	1,85	2,00	2,26
21	1,80	—	—
22	—	2,85.	2,10
23	1,76	—	—
25	1,71	1,79	—
26	1,71	—	1,95
35	—	1,71	—
36	—	—	1,72
48	—	—	1,71
50	1,55	1,70	1,70
	pH el H_2SO_4 0,05 N : 1,40		

Inversamente se procedió también a añadir una disolución saturada de sulato ferroso a otra de sulfúrico 0,05 N, midiendo los pH resultantes a intervalos.

EXPERIENCIA 23

10 c. c. de H_2SO_4 0,05 N. pH=1,40

C.c. de $FeSO_4$ saturado	pH
0	1,40
2	1,71
4	1,80
5	1,85
6	1,90
7	1,95
8	1,99
9	2,20
10	2,20
12	2,22
14	2,25
16	2,30
18	2,35
25	2,40

EXPERIENCIA 24

10 c. c. de $FeSO_4$ saturado de pH=3,20

C. c. de KOH 0,1 N. f=0,847	pH
0	3,20
0,5	3,40
1	3,40
2,5	3,70
3,5	4,00
4	4,20
4,5	4,20
5	4,40
6	4,40
7	4,40
12	4,70
18	5,20

Según los cuadros y gráficos precedentes, son fácilmente observables lo siguientes hechos:

1.º Al añadir cantidades crecientes de H_2SO_4 0,05 N a una disolución saturada de sulfato ferroso, se obtiene una curva pH-ácido adicionado que presenta dos caídas rápidas y dos zonas intermedias, en las que el pH varía muy lentamente, siendo los valores medios de éste en dichas zonas, 2,26 y 1,85, respectivamente. Estos valores medios coinciden con los hallados para las rodillas de las curvas correspondientes a la disolución anódica del hierro.

Con la disolución tampón de pH 3,2 se observó una caída lenta y continua del pH, sin que aparezcan rodillas. En el caso de la disolución de ftalato ácido de potasio de pH 3,75 se observa una zona en que el pH se mantiene constante en varias adiciones sucesivas de ácido, para un valor de 2,60, que comienza cuando a los 10 c. c. de disolución 0,1 N inicial se añadieron 10 c. c. de disolución 0,05 N de sulfúrico. Es fácil ver que tal cantidad de ácido es la necesaria para transformar la mitad del ftalato ácido de potasio en ácido ftálico.

Finalmente, al añadir una disolución saturada de $FeSO_4$ a 10. c. c. de sulfúrico 0,05 N de pH inicial 1,40, se obtiene una curva con dos zonas de pH casi constante para valores medios de 1,89 y 2,27, respectivamente, en consonancia con lo hallado anteriormente.

Quiere esto decir, en primer lugar, que las variaciones de pH que se observan en el anolito al disolverse anódicamente el hierro en sulfúrico diluído, son las mismas que cuando se añade al sulfúrico de la misma concentración una disolución saturada de sulfato ferroso, o cuando se acidula ésta con sulfúrico de la concentración indicada.

2.º Las rodillas que presentan las curvas de pH en las neutralizaciones, o, por mejor decir, las zonas de pH constante, se interpretan como debidas

la aparición de sistemas tampón que mantienen el pH en dicho valor, que el suyo propio, durante varias adiciones sucesivas, pues en caso contrario variación de pH sería continua. Esto último es lo que indica la curva 21 gráfico de la figura 5, en la que al líquido que de antemano constituye sistema tampón se añade ácido, sin posibilidad de que se formen otros es sistemas.

Por el contrario, la curva 22 indica la formación de un sistema tampón pH 2,60 formado por la mitad de las moléculas iniciales de ftalato ácido potasio y la otra mitad transformada en ácido ftálico. (Si ambos tienen pH casi idéntico, al añadir un ácido a la mezcla se transformará el ftalato en ácido ftálico, y al añadir una base el ácido pasa a ftalato, sin que ninguno de ambos casos el pH varíe).

Si este mismo razonamiento lo aplicamos a las curvas de la disolución iódica del hierro, también en este caso las rodillas deben representar sistemas tampón, siendo éstos precisamente dos, cuyos pH serían 1,85 y 2,25, spectivamente. El primero, según se deduce de las curvas, tendrá una zona existencia muy restringida, mientras que la del segundo es bastante más preciable.

Una posible explicación de todos estos hechos sería admitir los pares H_2SO_4—$(HSO_4)_2Fe$ y $(HSO_4)_2Fe$—$FeSO_4$, que deben aparecer sucesivamente disolverse anódicamente el hierro en el sulfúrico, cuando la densidad de corriente es tal que los hace apreciables en las curvas. Quizá pueda suponerse también la formación de un compuesto XH_2SO_4, $YFe(OH)_2$, con carácter coloidal, en el cual la relación X/Y toma valores definidos a pH 1,85 y 2,25, para los que se comporta el sistema como tampón.

Volviendo a los hechos deducidos de las experiencias preliminares, y particularmente al tercero de los señalados, parece que el motivo de la caída de la intensidad y el aumento de la tensión aplicada necesaria para mantener aquélla en un valor fijo, se debe a la aparición de una resistencia de tipo óhmico en el electrólito, la cual se relaciona con las variaciones de pH observadas.

El potencial de un electrodo está afectado por todos y cada uno de los factores referentes a todas las circunstancias que le rodean, y puesto que al mantenerse la densidad de corriente el potencial anódico se mantiene, su variación es consecuencia de la del pH.

La interpretación es la siguiente: por las condiciones especiales de los ánodos horizontales empleados, el proceso electrolítico tiende en todas las experiencias a alejar de ellos los hidrogeniones y a aumentar la concentración de sal ferrosa. Al estar evitada en lo posible la agitación y convección del electrólito, puede alcanzarse fácilmente la saturación y aun la sobresaturación de la capa de líquido inmediata al ánodo. Si como consecuencia de todo ello se forman sistemas del tipo de los señalados, XH_2SO_4, $YFe(OH)_2$, de carácter coloidal, aumenta la viscosidad y disminuye la conductividad, obrando como resistencia óhmica.

Entonces la densidad de corriente disminuye y el potencial anódico se hace más negativo, alejándose el ánodo de las condiciones precisas para alcanzar la pasividad. Es cierto que ésta se logra tanto más fácilmente cuanto más crece el pH, pero esto es en disoluciones francamente alcalinas y cuando la

densidad de corriente alcanza el valor preciso para el desprendimiento de o geno. En el caso de que nos ocupamos, la densidad de corriente tiende sie pre a disminuir, paralelamente al aumento del pH, que por lo demás mantiene siempre en la zona ácida, con lo cual, operando a densidades corriente bajas alejadas de las que son capaces de ocasionar la pasivida ésta no se logra y la disolución anódica del hierro sólo cesa por agotamien del ácido.

Hacemos constar nuestra gratitud al Dr. U. R. Evans por su amabilid al cedernos un lugar de trabajo en su Laboratorio de Corrosión, así con por los medios experimentales puestos a nuestra disposición y por sus ind caciones y sugerencias, que tan valiosas nos han sido a lo largo del presen trabajo.

BIBLIOGRAFIA

(1) W. J. MÜLLER.—*Bedeckungstheorie der Passivität.*

(2) VOGEL.—*Analytical Chemistry.*

Corrosion Research Section
University Chemical Laboratory

Cambridge, mayo 1947.

5. PERDIDA DE ELEMENTOS Y ERRORES EN LAS MEDIDAS DE EDADES, *por* Juan Manuel López de Azcona.

SUMMARY

The authors study the errors made while working outs the different ages through the loss of elements, and graphs are given by means of which the different ages may be calculated for Th^{206}/Ul and Pb^{207}/Pb^{206} with losses by emanation varynig from 0 % to 30 %.

Como consecuencia de las mediciones de edades efectuadas por métodos radiactivos se puso en evidencia una discrepancia aparente en las edades. Indagada la causa de estas diferencias se pudo comprobar que en algunos casos eran debidas a la pérdida de la emanación durante el proceso de desintegración.

Las pérdidas de emanación deben ser tanto mayores cuanto mayor sea la vida del correspondiente átomo gaseoso, por tener más probabilidad para su difusión. Las tres emanaciones radón, torón y actinón tienen un período de 1,825 días, 54,5 segundos y 3,9 segundos, respectivamente; sus pérdidas serán proporcionales a 84.000, 14 y 1, y por consecuencia, los errores en las medidas de edades serán máximas para el caso en que se utilice la relación $\frac{P\,b^{206}}{U\,I}$ y mínimas para $\frac{P\,b^{207}}{Ac\,U}$.

Si se considerase despreciable la difusión del actinón, la verdadera edad se obtendría por la fórmula

$$t_3 = f_3 \frac{Pb\,207}{Ac\,U}$$

con esta suposición, es posible establecer un criterio para deducir la pérdida por emanación así como la edad corregida de esta causa de error.

Al denominar t_1 y t_2 la edades por el Pb^{206} y por el $\frac{Pb^{2}}{Pb^{2}}$ se pueden escribir las siguientes ecuaciones:

$$t_1 = f_1 \frac{Pb\,206}{UI} \quad \text{y} \quad t_2 = f_2 \frac{Pb\,207}{Pb\,206}$$

Si las diferencias de edades fueran debidas sólo a la pérdida d emanación y dentro de ésta a la del radón que se representa por x la edad verdadera $t = t_3$ debe ser

$$t = f_1 \frac{Pb\,206 + x}{UI} = f_2 \frac{Pb\,207}{Pb\,206 + x} = f_3 \frac{Pb\,207}{Ac\,U}$$

De esta manera se logran deducir x y t, así como comprobar e valor de esta medida de tiempo.

Los primeros estudios sobre este particular los hizo Wick man (1) en unas muestras del Kolm de Gullhogen en Suecia, qu dieron una edad por $Pb\,206/U_1$ de 388 m. a., por la relació Pb 207/Pb 206 de 770 m. a. y la deducida con la corrección po pérdida de emanación fué 422 m. a., que corresponde a una pérdid de Pb 206 por difusión del radón del 16 %. Aceptada la pérdida d emanación se puede establecer el concepto de «poder de emanación de una formación Pe, que es la relación entre los números de áto mos de emanación que se desprenden o difunden por la superficie y los formados. Si se denomina k el coeficiente de permeabilidad ca racterístico de cada terreno, $R'n(e)$ la variación o pérdida de emana ción por la superficie con respecto al espesor correspondiente, Ra y λ_{R_a} el número de átomos de Ra en la unidad de volumen y su pro babilidad de transformación, V el volumen y S la superficie libre, se puede formular de la siguiente manera la pérdida de emanación:

$$Pe = -K \frac{R'_a(e) \cdot S}{\lambda_{R_a} \cdot R_a \cdot V}$$

Cuando existe pérdida de emanación y, como consecuencia, d plomo radiogénico en el caso de que se opere por las relaciones Pb/U, las edades obtenidas son menores que las reales, por haber se producido menos plomo aparente a partir de la misma cantidad de uranio, lo que requiere menor tiempo, en este caso

$$t_2 > t \geqslant t_3 > t_1$$

e estos valores el más probable como edad, según se había indica-
o es el t_3.

Otra de las causas de error es la pérdida en uranio, las edades educidas con este otro método del plomo son erróneas y los valores btenidos por lo general superiores a los reales, por haberse forma-o aparentemente la misma cantidad de plomo a partir de menos ranio, lo que requiere más tiempos. En esta circunstancia se tiene

$$t_1 > t_3 > t_2 \geqslant t$$

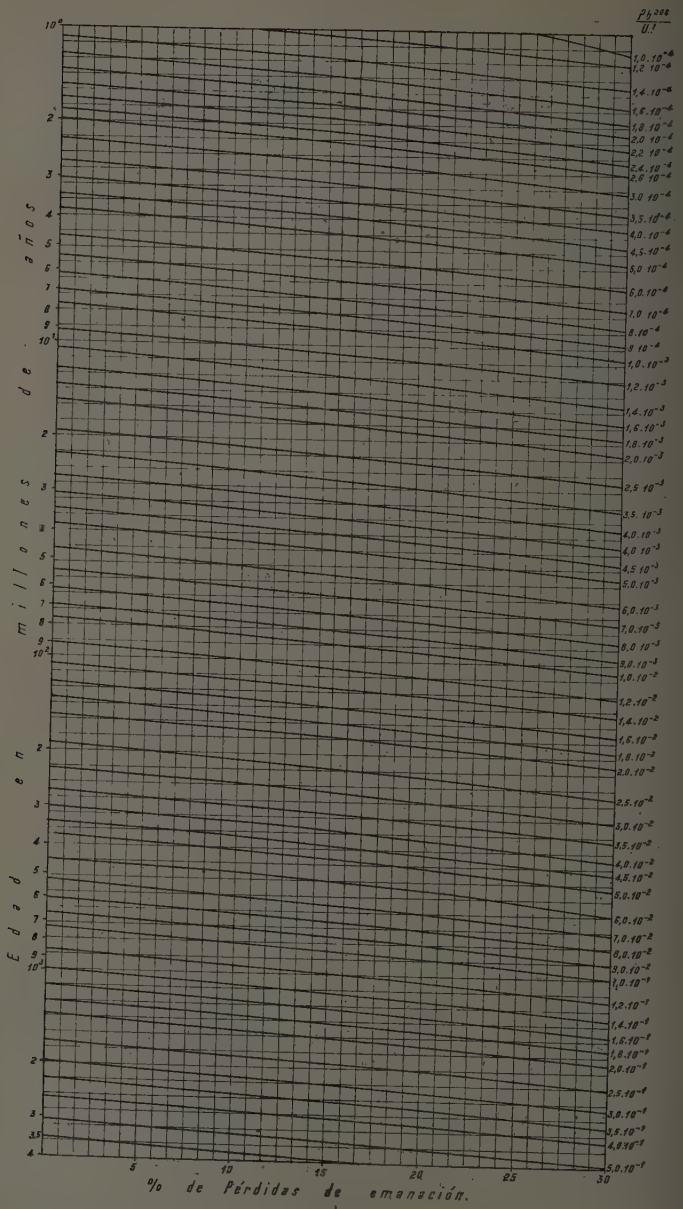
El tercer caso que se puede presentar es la pérdida de plomo ra-liogénico, desde luego por haberse formado aparentemente menos lomo que el debido, las edades por las relaciones plomo/uranio son menores que las debidas, pero como al efectuarse la pérdida fué proporcionalmente análoga para todos los plomos formados, si ésta no fué muy lejana del momento actual, la relación de los plomos 206 y 207 dará la verdadera edad, pero en caso contrario existiría un ex-ceso de Pb^{206} respecto al Pb^{207}, lo que dará una edad por demasía: por lo tanto,

$$t_2 \geqslant t > t_3 > t_1$$

La edad de los minerales de torio no tiene comprobación, como en los minerales de uranio, y por tal motivo puede quedar siempre la duda de si el valor deducido es superior por una pérdida de ura-nio o inferior por una pérdida de torón o de plomo.

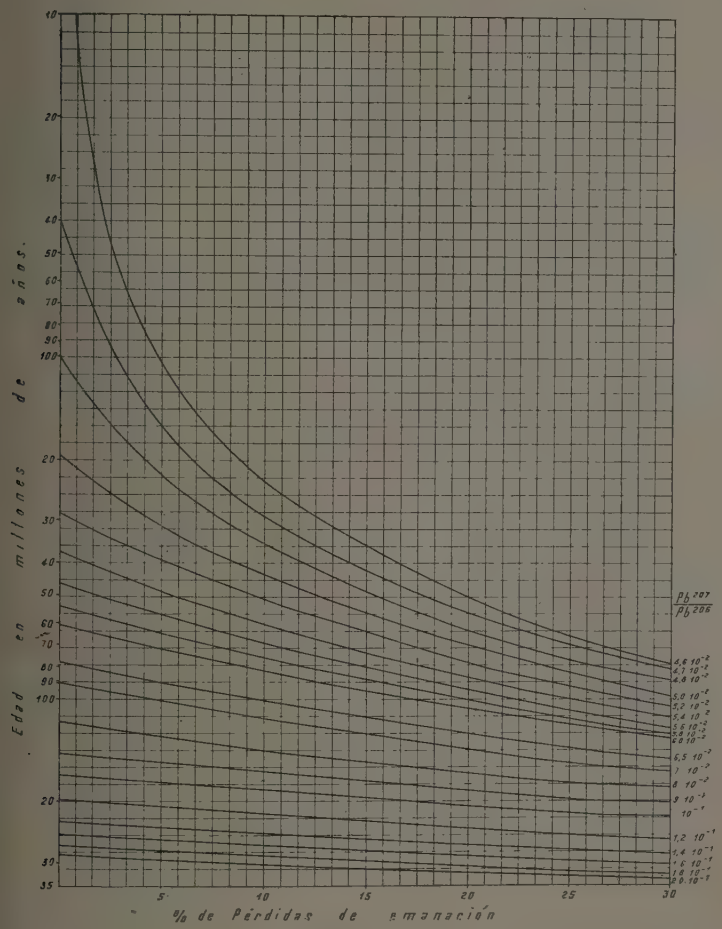
Como las valoraciones de edades se efectúan con más frecuencia por las relaciones $\frac{Pb\,206}{UI}$ y $\frac{Pb\,207}{Pb\,206}$, hemos construído unas gráficas para valorar los años teniendo en cuenta la pérdida de emanación; los valores de éstas están tomados en abscisas y varían de 0 a 30 %. Con estas gráficas se resuelven rápidamente los dos problemas que se pueden presentar, que son las valoraciones en años y la determi-nación de las pérdidas de emanación. Estas gráficas se pueden con-siderar como complementarias de las de Wickman (2 y 3).

La gráfica correspondiente a edades por Pb^{206}/UI se ha cons-truído para valores de esta relación de 10^{-4} a 5×10^{-1}, que con las pérdidas de emanación de 0 a 30 %, corresponden a valores de 1 a



Gráfica 1

4000 m. a. Para la gráfica del Pb^{207}/Pb^{206}, los valores son compren-



Gráfica 2

didos por $4{,}6 \times 10^{-2}$ a 2×10^{-1}, con límites de edades de 10 m. a. a 3.500 m. a. y pérdidas de emanación de 0 a 30 %.

Sesión de abril.

Instituto Nacional de Geofísica.

BIBLIOGRAFIA

(1) WICKMAN (P. E.): «On the emanating power and the measurement geological time», *Geologiska Föreninges*, n.° 431 (1942).

(2) WICKMAN (P. E.): «Some graphs an the calculation of geological ag *Sveriges Geologiska Undersokning*, n.° 417 (1939).

(3) WICKMAN (P. E.): «A graph for the calculation of the age of miner according to the lead method», *Sveriges Geologiska Undersokning*, n.° 4 (1943).

SOBRE LA SUBSTITUCION DE LA PALABRA «METALOIDE» POR OTRA MAS PROPIA, *por* M. SESÉ.

SUMMARY

The words Metal and Antimetal are suggested (the latter as a substitute for Metaloide). The metallic and nonmetallic (or antimetallic) functions are established, as also the denomination of Elementos Ambiguos for those elements which may posses, simultaneously, or not, both functions.

Siempre me ha preocupado esta cuestión; desde que empecé a ser Catedrático (y ya va para cuarenta y cinco años) estoy con la misma tesis: Que ni la separación de Metales y Metaloides es exacta, neta y clara; ni es acertada la denominación de Metaloides para los que así se llaman; ni es correcta, tampoco, la de no-metales, aunque se diga en alemán, porque envolviendo una idea de negación no acierta a oponerse debidamente a la de Metales.

Respetando ésta, no por su etimología, sino porque estando generalmente admitida tanto en el lenguaje vulgar como en el científico podemos condensar su significado en muy pocas notas características, que nada tienen que ver ni con su existencia bajo tierra, ni con propiedades físicas que llegan a cambiar por el arte ó por las circunstancias, diremos: *Metal = Elemento electropositivo, formador de bases*. Donde la palabra bases tiene un sentido clásico; no el de la definición de Brönsted.

Los Metaloides, F, Cl, Br, ..., S, Se, ..., C, Si, ..., etc., no son cosas semejantes a los Metales, como por la formación de la palabra con que se nombran pudiera inferirse, sino que son cosas contrarias. *Metaloide = Elemento electronegativo, formador de ácidos* (con la misma salvedad).

Si cuando la primera nomenclatura se formuló, fijaron sus autores su atención sobre ácidos, bases y sales, otro tanto, más o menos claramente, ha venido a suceder en los posteriores, poco afortunados intentos de reforma, viniendo estas tres clases de moléculas a ser las fundamentales y más interesantes en Química Inorgánica. Otras más complicadas tienen también nomenclaturas especiales tan

complicadas como la propia constitución de sus moléculas y no l lugar, ahora, a considerarlas.

$$Cl\text{-}K \qquad Cl\text{-}O\text{-}K \qquad (NO_3^-)\text{-}K^+$$

Metal y Metaloide son cosas tan antitéticas como anión y catió y por eso se unen ; lo electropositivo con lo electronegativo ; en vi tud de su opuesta polaridad, no por su afinidad, palabra que aun que sea de S. Alberto Magno, tampoco hoy puede admitirse com afortunada.

A veces se interpone el Oxígeno u otro elemento que le substitu ye, como nexo de unión y eso y nada más es el anfígeno.

Ya que parece claro que el Metaloide es antagónico u opuesto a Metal, esa idea ha de ir encarnada en la palabra que venga a susti tuirle. Por esa razón la única palabra, a mi juicio admisible es *Anti metal*, que no variaría mucho aunque se dijera en griego ; ya que dicho sea con todos los respetos, la palabra *Ametal* como la de *No metal* sólo indica privación de la cualidad metálica, pero no la demostrada oposición. Semimetales, de verdad, aun no sabemos lo que son.

Esta palabra de *Antimetal* la he usado públicamente por primera vez en una conferencia sobre historia de la Nomenclatura química, leída el 24 de abril de 1941, mañana hace siete años, en esta Universidad de Salamanca, en el Aula Máxima de la Facultad de Letras. Después, muchas veces en la Cátedra.

La inseguridad de la línea divisoria entre Metales y Antimetales hace hablar más bien de *Función metálica* y *Función metaloídica* (o *antimetálica*), como vengo haciéndolo en mi Cátedra desde el año 1917 (hace más de treinta años).

Trasladar la palabra Metaloide a otra significación de la que ha tenido hasta ahora ; quitarle la antigua acepción de todos bien conocida (aunque impropia) para darle otra nueva, que nunca tuvo, es temerario : traería inconvenientes ; pensemos en que íbamos a lla-

Metaloides a cosas tan tradicionalmente metálicas como el Zinc, Estaño, el Oro, por lo menos en su denominación (1). Yo les no *Elementos ambiguos,* y así desde el 1921 lo vengo predican- hace veintisiete años.

Con todo ello, quedan en mis Programas establecidos los si- entes grupos taxonómicos (2):

1.° Elementos del agua.

2.° Cuerpos (o substancias) simples inactivos, los llamados ases nobles», que no formando compuestos no son Elementos quí- cos.

3.° Metaloides o *Antimetales.*

4.° Metales.

5.° Elementos ambiguos.

Mi felicitación para quien ha tenido la idea de plantear esta estión ante la Sociedad Española de Física y Química, a cuya ea me sumo con las reservas o modificaciones indicadas.

Mis reservas sobre la oportunidad de plantearla ahora, en esta gica postguerra (?), en la cual difícilmente tendrá repercusión in- rnacional; y para limitarnos al ámbito nacional, no sé si vale la na de iniciar una discusión, sin la cual un acuerdo no sería válido.

Salamanca, 23 abril 1948.

(1) A no ser que habláramos de antiguos metaloides y de modernos meta- oides, lo que realmente sería ridículo.

(2) «De Taxonomía química», por M. S. V. UNIVERSIDAD. Zaragoza, 1924. Salió con muchas erratas.)

47. MANOSTATO DE MERCURIO MONTADO CON MATERIAL DE USO ORDINARIO EN EL LABORATORIO, *por* A. Caridad Igelm E. Primo Yúfera.

SUMMARY

The variation of the an-electrotone has been studied as a function of the intensity of a current. In these experiments water solutions of chloride different concentrations were used, and a copper wire was employed a nucleus. Results confirm the hypotesis that the electrotone is a conseque of the polarisation of the metallic nucleus.

En el Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ci cias de Valencia estamos realizando un trabajo de investigación bre agrios, en el que necesitamos hacer destilaciones a presión ducida constante durante largos períodos de destilación. Para e hemos montado el manostato de la presente nota.

El aparato consta de dos cámaras en comunicación por su pa inferior por un tubo U y por la superior por una llave de tres p sos, el tercero de los cuales comunica con el aparato cuyo vacío quiere regular y que va provisto de un manómetro.

En la cámara izquierda lleva un flotador ligero de cristal term nado en un disco de corcho. Va cerrada en su parte superior por u tapón de goma a través del cual pasa una válvula ordinaria de l que se usan en las cámaras de bicicleta. A la válvula se le ha ada tado un botón o maneta para su más fácil manejo.

Ambas cámaras están hechas con tubos de paredes gruesas co una tubuladura lateral. Por su fondo pasan las ramas del tubo en a través de tapones de goma bien ajustados. Las tubuladuras lat rales de ambos tubos perforan el tablero soporte y comunican p la parte posterior con dos de las ramas de la llave de tres pasos. P la tercera se hace la succión.

Para ponerlo en funcionamiento se llena de mercurio separand el tapón superior de la derecha y haciendo que el mercurio entre p el tubo en U y no por la cámara correspondiente. Se introduce me curio hasta que el flotador llegue casi a tocar la parte inferior de válvula. Se repone el tapón y se hace girar la válvula descendiénd la hasta que quede en contacto con el flotador.

Con la llave en la posición en que comunican las tres ramas en tre sí, se pone en funcionamiento la trompa de vacío. Cuando

nómetro acusa la presión deseada, se gira un cuarto de vuelta la lve, de forma que quede cerrada la cámara de la derecha (vacío uando sólo sobre la cámara del flotador).

En este momento, cualquier disminución en la presión del apa-o lleva consigo la ascensión del mercurio en la cámara izquier-d. El flotador asciende también empujando la válvula y permitien-d el paso de aire, con lo que se recupera la posición inicial de equi-rio.

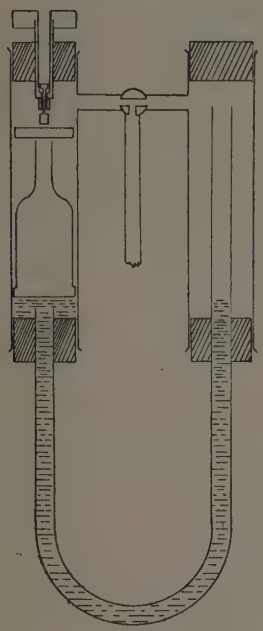


Figura 1

El ajuste exacto se hace girando la válvula a derecha o izquier-la hasta que el manómetro marque la presión justa que se desea, or permitir la válvula una entrada continua de aire, con ligeras va-iaciones en más o en menos, según las variaciones análogas que se roduzcan en la aspiración, pero sin llegar nunca a quedar cerrada or completo la válvula, en cuyo caso se producirían saltos bruscos n la regulación, por tener que vencer la fuerza ascensional del flo-ador la presión externa hasta abrir la entrada de aire, lo que ocu-riría bruscamente, siendo también brusca y excesiva la entrada de ire, ocasionándose oscilaciones violentas en el aparato.

La oscilación debe ser, por el contrario, mínima, quedando conjunto en una posición casi estable, variando sólo a compás de variaciones que se produzcan en la aspiración.

Como la entrada de aire puede ajustarse subiendo o bajando válvula, sin más que hacerla girar en un sentido u otro gracias a rosca de paso pequeño que lleva, se puede con facilidad ponerla el punto exacto de funcionamiento para una presión determinada conseguirse variaciones en el ajuste de algunos milímetros de mer rio sin volver a tocar la llave de paso, con sólo maniobrar sobre válvula, que al descender permite mayor paso de aire y menos se la hace ascender.

El buen funcionamiento del aparato depende casi exclusivame te de dos factores: A) De que la válvula se escoja con cuidado pa que haga buen cierre, sin enganches en su émbolo, que debe est ligeramente engrasado con aceite flúido. Y B) Sobre todo del fl tador, que más que como tal, debe funcionar como un émbolo a l largo del tubo, deslizándose con facilidad, sin desviaciones later les, pero suficientemente ajustado para que el mercurio lo empuj sin rebasar su fondo. De no ser así, hay que tener en cuenta la di ferencia de niveles que para una presión determinada es preciso te ner en ambas ramas del aparato, con objeto de que la fuerza ascen sional del flotador según el volumen del mismo que quede sumergi do sea igual a la que se precisa para mantener la válvula semiabier ta en la posición requerida, por lo que será preciso un tanteo pre vio para determinar el momento en que debe girarse la llave de paso momento anterior al que el manómetro de mercurio va a indicar e grado de vacío que se quiere obtener, con objeto de que previament se establezca la diferencia de niveles en las dos ramas del manos tato suficiente para el equilibrio del flotador.

Nosotros hemos construído el flotador con una ampolla de in yectable vacía, de 10 c. c., con fondo aplanado a la llama y ajus tado con piedra esmeril al calibre del tubo usado como cámara.

No pretendemos presentar un aparato perfecto, sino únicament de fácil construcción en cualquier laboratorio y en cualquier mo mento.

Valencia, abril 1948.

Laboratorio de Química Orgánica.
Facultad de Ciencias de Valencia.

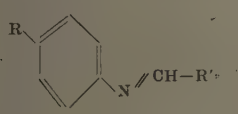
CONJUGACION DE UN DOBLE ENLACE CON UN NUCLEO OMATICO. XVII. ACCION DE LA p-BENZOQUINONA SOBRE LA ONJUGACION C_6H_5—N=C—, *por* M. Lora Tamayo y J. Fontán Yanes.

SUMMARY

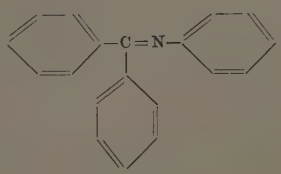
Persisting in our effort to extend Biels condensation to the suggested conjution, which commenced with the employins of maleic anhydride, in this per, we gire the negative results obtained in the experiments carried out with nylyden anr benzylyden-aniline, ethylydenasinidine, anilbenzophenone and nzylyden-p-aminodimethylaniline, as one reagent, and p-benzoquinone as the ner. The identification of tre various products obtained is also given. These sults and support to thot hypothesis which interprets this lack of condensation the basis of the electronic idea of the dienic synthesis, which will be the bject of another poper.

El estudio de la reacción entre anhídrido maleico y bases de chiff derivadas de anilina y anisidina, de que dimos cuenta en na publicación anterior (1) se continúa ahora, sustituyendo aquel lodieno por p-benzoquinona.

Hemos procedido con etiliden y benciliden anilina, etiliden-anidina, benciliden-p-amino-dimetilanilina (I) y anilbenzofenona (II), perando en tolueno anhidro y en condiciones experimentales que seguran la ausencia de humedad



(I)



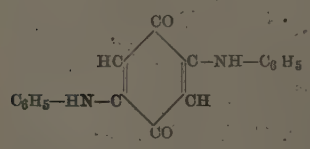
(II)

R ... H, OCH_3, $N(CH_3)_2$
R'... CH_3, C_6H_5

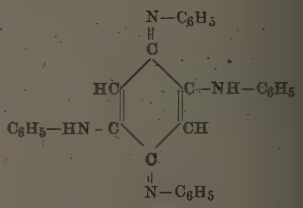
Con las etiliden-anilina y anisidina se obtiene un pequeño residuo de un producto pardo rojizo, del que, por agotamiento con clo-

roformo en caliente, se separa una porción soluble, que cristaliza agujas rojo oscuro, de p. f. 240-242°. El residuo insoluble amor llega a 360° sin fundir. Pero procediendo con cualquiera de los otr compuestos no hay reacción, recuperándolos al final, juntamen con la p-benzoquinona y algo de hidroquinona, procedente de ur deshidrogenación parcial.

La formación de aquellos productos es atribuíble a la presenci de la forma dimera de la correspondiente base de Schiff $R\text{-}C_6H_4\text{-}N=CH\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}R$, por la que libera anilina o an sidina y dan con p-benzoquinona la 2-5-dianilino-quinona (III), in fusible, y la 2-5-dianilin-p-quinon-dianil o azofenina ($C_{30}H_{24}N_4$) (IV que cristaliza en agujas rojas y funde a 240°, como valor medio d diferentes experimentadores.



(III)



(IV)

Bergman (4), a su vez, ha descrito un producto de la misma constitución que la azofenina, a partir de la anisidina y fundiendo a 242°.

Como conclusión que interese a nuestro objetivo de trabajo, prueban las experiencias hechas, una falta de condensación de las bases consideradas con la p-benzoquinona, en coincidencia con los resultados obtenidos para el anhídrido maleico. Tales resultados experimentales, con otros que publicaremos más tarde, ilustran una posible interpretación teórica de esta falta de condensación, basada en el concepto electrónico de la síntesis de dienos.

Parte experimental

Las preparaciones de etiliden-anilina, etiliden-anisidina y anilbenzofenona eron hechas según se describió en nuestro trabajo anterior (1).

Preparación de la benciliden-anilina (5). Se mezclan en un matraz cantidades equimoleculares de anilina y benzaldehido y se deja veinticuatro horas. Al abo de este tiempo, se separa un producto amarillo que cristaliza de alcohol. ojuelas, amarillo pálido; p. f., 48°

Análisis

Peso de substancia: 0,0260 g. N %: 7,55. N % para $C_{13}H_{11}N$: 7,75.

Preparación de la benciliden-p-amino-dimetilanilina (6).—Se mezclan cantidades equimoleculares de bezaldehido y p-amino-dimetilanilina y se deja veincuatro horas. El producto formado al cabo de este tiempo se filtra y cristaza de alcohol en forma de hojuelas amarillas, p. f. 101°.

Análisis

Peso de substancia: 0,0218 g. N %: 12,29. N % para $C_{15}H_{16}N_2$: 12,50.

Ensayo general de condensación.—Se mezclan cantidades equimoleculares de p-benzoquinona y de las bases en tolueno anhidro y se calienta a reflujo y a 160° durante cuatro horas. Se separa la hidroquino formada por filtración y el disolvente se elimina destilando a presión reducida. El residuo se trata por beneno en caliente, cristalizando la quinona. Del líquido filtrado se recuperó la base, recristalizándola de alcohol para su caracterización.

Cuando se empleó etilidenanilina o etilidenanisidina, se forma un producto pardo-rojizo, del que se separa, por su solubilidad en cloroformo y en muy pequeña cantidad, otro cristalizado de p. f. 240-242°. Analizado en el caso de la etilidenanilina da

Análisis

Peso substancia: 0,0366 g. N %: 13,2. N % calculado para $C_{30}H_{24}N_4$: 12,7.

Instituto "Alonso Barba" de Química.
Sección de Química Orgánica. Madrid.

BIBLIOGRAFIA

(1) LORA TAMAYO y FONTÁN: ANAL. F. Y Q., 43, 777 (1947).

(2) MILLER y PLOCH: B., 25, 2.030 (1892).

(3) COVELLO: *R. Ac. Sci. Napoli*, 35, 158-63 (1929).

(4) BERGMAN: *Ch. Z. I.*, 1.105 (1905).

(5) CECH: B., 11, 248 (1878).

(6) CALM: B., 17, 2.940 (1884).

SOBRE LAS SINTESIS DEL BENZOIL- Y 2-NAFTOIL-CARBINOL. (NOTA EXPERIMENTAL), *por* Gregorio Ramón Cebrián.

SUMMARY

The author establishes certain new practical details in the preparation of the compounds benzoylcarbinol and 2 naftoylcarbinol and introduces modifications which tend to better the operating technique.

Para la obtención de estos alcoholes se ha seguido la marcha que siguieron Lora y Segovia (1) y Lora y Paneque (2), esto es: preparación del benzoilcarbinol a partir del benceno, pasando por la acetofenona ω-bromoacetofenona y acetato del benzoilcarbinol y del 2-naftoilcabinol, partiendo de la naftalina y obteniendo la 2-metilnaftilcetona, 2-ω-bromometilnaftilcetona, y acetato del 2-naftoilcarbinol, como cuerpos intermedios. La necesidad de preparar cantidades de estos cuerpos para estudiar el mecanismo de la fosforilización al reaccionar con el cloruro del éster difenilfosfórico, en presencia de piridina, formando los ésteres fosfóricos difenílicos del benzoilcarbinol y del 2-naftoilcarbinol, y para la obtención, a partir de estos ésteres, de los fosfatos diácidos del benzoilcarbinol y del 2-naftoilcarbinol, ha hecho que hayamos conseguido algunas modificaciones ventajosas en los procesos operatorios que la bibliografía indica.

$$R-CO-CH_3 \rightarrow R-CO-CH_2Br \rightarrow R-CO-CH_2-O-CO-CH_3 \rightarrow R-CO-CH_2OH$$

ω-bromoacetonfenona.—Operando según las recetas que los distintos autores (3), (4) indican para la obtención de este cuerpo, hemos obtenido unas masas cristalinas, pegajosas y de color pardo negruzco. Necesitábamos cristalizar esta masa en alcohol repetidas veces para conseguir ω-bromoacetofenona pura. Nunca obtuvimos rendimientos superiores a un 25 %. Los dos factores que influyen

(1) Lora y Segovia: Anal. F. y Q., 39, 382 (1943).
(2) Lora y Paneque: Anal F. y Q., 40, 390 (1944).
(3) Rumpel: *Ar.*, 235, 398.
(4) Lazennec: *Bl.* [4], 5, 501.

de una manera esencial en el rendimiento son *la temperatura de masa reaccionante, que debe ser próxima a los 100° y la velocid de adición del bromo, que debe ir acompasada con su decoloraci* Un exceso de bromo a una temperatura baja de la masa reacciona te hace que se formen derivados bromados en el núcleo toman esta masa color pardo. Suponemos que así como la presencia ω-bromoacetofenona acelera la reacción de ésta con el bromo pa substituir un hidrógeno de su grupo metilo por un átomo de aqu la presencia de derivados bromados en el núcleo acelera tambi la formación de éstos, y cuando estos cuerpos se forman, a no s al final de la operación, que la velocidad de reacción decrece, l rendimientos son bajos. Reemplazar el agua saturada de ácid bromhídrico por nueva agua no es factor esencial, aunque aquél obstaculiza la formación del derivado bromado en el grupo met lico. Alguna vez, en el momento de reemplazarla, hemos añadid otro 10 cm. de agua y el rendimiento ha sido del 84 %.

Acetato del benzoilcarbinol.—En algunas recetas se dan cifra de cuatro veces la cantidad teórica del acetato potásico a emplea para la obtención de este éster. Encontramos muy excesiva esta cantidad, y *operando con un ligero exceso de acetato potásic* (5-10 %), se obtienen inmejorables rendimientos.

Benzoilcarbinol.—De todos los procedimientos de preparación de este cuerpo que la bibliografía cita, el de O. Fischer, Buschs (5), aunque de bajos rendimientos, es el mejor. Lo obtienen por sapo nificación de su acetato con carbonato bárico. En un matraz pro visto de refrigerante de reflujo calientan en baño maría el acetato del benzoilcarbinol con 50 veces su peso de agua y ligero exceso de carbonato bárico durante hora y media o dos horas. Se filtra en caliente y por enfriamiento con agua helada cristaliza el alcohol. Se recristaliza en ligroína. Los autores no dicen el rendimiento ob tenido. Nosotros no hemos obtenido rendimientos mayores de un 10 %.

Lora y Segovia (6) saponifican el éster añadiendo a 15 gramos 150 cm. de agua y un poco de carbonato bárico. Se calienta, dice la receta, a baño maría durante doce horas, añadiendo pequeñas porciones de carbonato bárico para neutralizar el ácido acético for mado. Terminada la saponificación y enfriado el líquido se separa

(5) Busch: *Ber.*, 24, 2.680 (1891).
(6) Loc. cit.

n sedimento espeso que se extrae por éter y se cristaliza. Punto e fusión, 73-74°. El rendimiento obtenido por nosotros siguiendo tas instrucciones es parecido al obtenido operando con el método nterior.

Trabajos anteriores a éstos indican la obtención del benzoilcarnol por saponificación de su éster acético con sosa diluída (7) y on solución de bicarbonato sódico (8). No entramos en dar detaes de estos trabajos porque los rendimientos obtenidos han sido inriores a los mencionados siguiendo los métodos anteriores.

Hicimos la saponificación con mármol (carbonato cálcico), calntado en baño maría el éster con 50 veces su peso de agua, dando or terminada la reacción cuando cesaba el desprendimiento de anídrido carbónico. Filtramos en caliente después de decolorar con arbón animal y enfriando en la nevera el vaso que contiene el líuido, precipitó benzoilcarbinol de bajo punto de fusión y muy mpuro. Extraímos con éter, evaporamos éste y recristalizamos el esiduo en 50 veces su peso de agua hirviendo. El rendimiento fué le 4 %.

También hicimos la saponificación neutralizando paulatinamene con agua de barita (empleando fenolftaleína como indicador) el ácido acético, que queda libre al escindirse el acetato del benzoilcarbinol, calentando en baño maría y operando como en el caso nterior. El rendimiento fué muy malo.

Casi agotado por nosotros los procedimientos de *saponificación ensayados* en medio neutro y ligeramente básico, *la hicimos en medio ácido,* obteniendo muy buenos rendimientos y operando de forma descrita en la parte experimental.

2-ω-*bromo-metil-naftilcetona.*— Madelung y Oberwegner (9), como Mohlau (10) preparan este cuerpo siguiendo la técnica que Rabcewicz-Subkowski (11) emplean para la preparación de la 2-bromoacetonaftona. Disuelven la 2-acetonaftona en acético glacial, adicionan el bromo gota a gota, agitando, y dejan una hora en reposo, calentando en baño de agua hasta la desaparición del color. Operando así hemos observado que el color rojizo del bromo,

(7) *Bl.* VIII, 90 [538].
(8) *Ber.*, 10, 2.010.
(9) Madelung y Oberwegner: *Ber.*, 65, 938 (1932).
(10) Mohlau: *Ber.*, 15, 2.465 (1882).
(11) Rabcewicz-Subkowski: C.—1929-II, 2775.

al caer y diluirse en la disolución, sí que desaparece y da paso a u oscurecimiento del líquido. De este líquido oscuro precipita u masa rojo-negruzca, y por recristalizaciones de este precipitado ácido acético conseguimos la 2-ω-bromo-metil-naftilcetona, pe con rendimientos muy bajos.

Como indicábamos al hablar de la ω-bromoacetofenona, los d mismos factores influyen de una manera esencial en el rendimien de la 2-ω-bromo-metil-naftilcetona: *temperatura de la masa rea cionante* y velocidad de adición del bromo.

2-naftoilcarbinol.—Madelung y Oberwegner (*loc. cit.*) saponif can el acetato con hidróxido bárico, calentando en baño maría durante media hora, con 50 veces su peso de agua. Hierven lueg con carbón animal, filtran en caliente y al enfriarse el líquido s separa cristalizado un hidrato del 2-naftoilcarbinol de p. de f. 96° Por recristalización en éter de petróleo obtienen el carbinol libre Punto de fusión, 114°. El trabajo original indica el rendimiento Lora y Paneque (*loc. cit.*) saponifican con agua de barita para evi tar un exceso del ácali, empleando fenolftaleína como indicador.

Por ninguno de estos procedimientos conseguimos rendimientos satisfactorios en carbinol puro, y en vista de eso intentamos, con éxito, la *saponificación en medio ácido con alcohol metílico*, como describimos en la parte experimental.

Parte experimental

Preparación de la ω-bromoacetofenona

En un matraz de tres bocas (para agitación, reflujo y embudo de bromo) se mezclan 20 gramos de acetofenona con 10 cc. de agua. Se calienta a baño maría y se añaden, gota a gota y agitando, 27 gramos de bromo. No debe añadirse una gota de bromo sin que haya reaccionado la anterior que se nota por la desaparición del color rojizo que el bromo produce al disolverse en la mezcla.

La reacción tarda unos minutos en iniciarse, y al principio es lenta la velocidad de esta reacción; pero crece a medida que se forma ω-bromoacetofenona, y entonces podemos añadir de prisa la mayor parte del bromo—aproximadamente las tres cuartas partes—sin que la mezcla pardee. Cuando el bromo, al caer, tiñe en pardo la mezcla, y suele ocurrir al empezar a echar la última cuarta parte de este cuerpo, se suspende la adición, para proseguirla cuando el agua saturada de ácido bronhídrico ha sido reemplazada por otros 10 cc. de agua. El bromo en esta última fase de la reacción se decolora lentamente al caer y difundirse en la mezcla. Terminada la reacción, se separa rápidamente

aparte que sobrenada del residuo oleoso. Se lava éste dos o tres veces con ua que esté a unos 75° para purificarle, evitando con el agua caliente que ristalice en la ampolla de bromo al decantarle, y finalmente se echa el residuo oso sobre 20 cc. de alcohol. De esta solución alcohólica, al cabo de unos mi-utos, cristaliza la ω-bromoacetofenona. Se coloca sobre mezcla frigorífica y se filtra. El líquido filtrado, evaporado a la temperatura ambiente, cristaliza mbién ω-bromoacetofenona idéntica a la anterior. P. f., 50°. Rendimiento, 9%. Cristales blancos ligeramente amarillentos.

Preparación de la ω-acetoxiacetofenona, acetato del benzoilcarbinol (12)

Se disuelven 15 gr. de ω-bromoacetofenona en 50 cc. de alcohol calentado baño maría y se le agrega una disolución saturada de 9 gr. de acetato po-ico fundido, en alcohol. A las veinticuatro horas y temperatura ambiente ha precipitado todo el bromuro potásico. Se filtra, y el líquido filtrado se ienta en baño maría para eliminar el alcohol, tomando un aspecto oleoso. vierte sobre agua con objeto de que en ella se disuelva el exceso de ace-o potásico y las pequeñas cantidades de bromuro potásico que hay disueltas el líquido alcohólico. Se lleva a la nevera para que el acetato de benzoil-rbinol se solidifique y se filtra. El éster así obtenido se recristaliza en éter o ligroína, p. f. 49°. (Adelantamos que para la obtención del benzoilcarbinol r nuestro procedimiento sirve el éster sin recristalizar y con punto de fu-ón 40°.) Rendimiento muy bueno, casi cuantitativo.

Si hay marcado exceso de acetato potásico en la reacción (30 gr. de ace-to potásico en la receta anterior, por ejemplo), se separan dos líquidos al ir minando el alcohol en baño maría; una solución hidroalcohólica de acetato tásico con pequeñas cantidades de bromuro potásico y acetato de benzoilcar-nol y otra solución del éster con pequeñas cantidades de alcohol. Podemos, ando esto ocurre, verter las dos disoluciones en agua y seguir como hemos dicado o cristalizar el éster aisladamente en cada una de ellas.

Preparación del benzoilcarbinol

En un matraz con refrigerante de reflujo se calientan al baño maría du-nte dos horas 20 gr. del éster acético del benzoilcarbinol disueltos en 10 cc. de cohol metílico que contienen un 2 % aproximadamente de ácido clorhídrico. e elimina el alcohol metílico calentando esta disolución a baño maría, y luego masa se solidifica a la temperatura ambiente, teniendo un color anaranjado. n otro matraz se hierven 600 cc. de agua, y sobre el agua hirviendo se echa oco a poco, para evitar proyecciones, la masa anterior. Esta se disuelve en arte, y un líquido oleoso rojizo, no soluble, sobrenada. Filtramos en caliente separamos así la disolución acuosa del líquido oleoso que queda sobre el ltro y que al enfriarse se solidifica, tomando un aspecto resinoso. Volvemos hervir la disolución acuosa para decolorarla con carbón animal y filtramos

12) *Bl.*, 8, 92.

en caliente de nuevo. Llevado este líquido acuoso a la nevera, cristaliza benzoilcarbinol en hojuelas blancas de punto de fusión 73°. Rendimiento, 60 En lugar de llevar el líquido a la nevera para que cristalice, podemos una enfriado extraerlo con éter dos o tres veces, secar luego el líquido etéreo cloruro cálcico escoriforme y concentrarlo a pequeño volumen en baño ma El benzoilcarbinol cristaliza exento de agua y con punto de fusión 84° (13). Ap vechando el benzoilcarbinol que queda disuelto en el éter no evaporado, rendimiento es también un 60 %.

Preparación del acetato de 2-naftoilcarbinol

16 gr. de 2-ω-bromo-metil-naftilcetona y 7 gr. de acetato potásico fundi disueltos en la cantidad de alcohol metílico necesaria (unos 100 cc.), se lienta a reflujo durante una hora. Se deja enfriar y se filtra el bromuro tásico separado. Se concentra el líquido y se separa al enfriarse el éster a tico del 2-naftoilcarbinol. P. de f., 80°.

Preparación del 2-naftoilcarbinol

Se disuelve al baño maría el acetato en la mitad de su peso de un alcoh metílico que contiene 1,5 % de ácido clorhídrico. Se calienta al baño mar durante hora y media y luego se concentra evaporando el alcohol. Al enfriar el líquido se solidifica y tiene un color rojizo. Sobre una cantidad determina de agua hirviendo se echa la centésima parte de esta masa sólida, manteni do la ebullición unos minutos. Se filtra en caliente, se hierve el líquido fi trado con carbón animal y se filtra en caliente de nuevo.

Se lleva a la nevera el líquido filtrado y al enfriarse cristaliza en hojuel blancas brillantes el hidrato del 2-naftoilcarbinol. P. de f., 102°. Recristal zado en éter de petróleo este hidrato, se obtiene un carbinol exento de agu y que funde a 114°. Rendimiento, 30 %.

Instituto "Alonso Barba" de Química.
Sección de Orgánica.
Madrid, 1948.

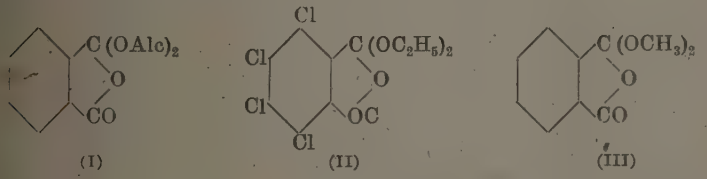
(13) *Ber.*, 10, 2.010.

CONDENSACION DE ORTOESTERES Y GRUPOS METILENO ATIVADOS. IV. ACCION DEL ψ-DIMETILESTER FTALICO SOBRE EL DINITRILO MALONICO, *por* José Pascual *y* Manuel Ballester.

SUMMARY

It had already been shown (1) that the tetrachlorphtalic diethyl pseudoester es not enter into reaction, either with the ethyl cyanacetate or with the malo- ic dinitrile under conditions similar to those which prevail in the condensation the orthoesters with compounds which posses an activated methylene group. this paper we report on the negative results obtained when the reaction tween the phtalic dimethyl pseudoester (III) and malonic dinitrile was intented. Certain details pertaining to the preparation of the compounds employed e particularly emphasized.

En nuestra comunicación anterior (1) expusimos el motivo que os llevó a presumir la posible condensación de los llamados ψ-es- res ftálicos (I) y los cuerpos que tienen un grupo metileno acti- ado por dos grupos negativantes contiguos, especialmente si uno e éstos, o los dos, era CN.



(I) (II) (III)

Ensayamos entonces la acción del dietilester tetracloroftáli- o (II) sobre el etilester cianacético y sobre el dinitrilo malónico, viendo que dichos productos no reaccionaban entre sí, ni aun en presencia de anhídrido acético a ebullición.

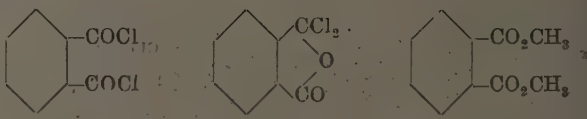
Creímos que podría influir en que la reacción mencionada fue- se negativa el carácter clorado del núcleo fenilénico, determinando acaso una mayor estabilidad del anillo dihidrofuránico con él con- densado respecto del que pudiese tener en ausencia de cloro. Así puede sospecharse cuando se lee en un trabajo de A. Kirpal, A. Galuschka y E. Lassac (2): «La influencia de la sustitución nu- clear sobre la estabilidad o la reaccionabilidad de los derivados ftá- licos resulta muy considerable, creciendo la tendencia a la forma- ción de formas ψ al aumentar el contenido en hálógeno. Mientras los anhídridos ftálico y 4-cloroftálico dan con pentacloruro de

fósforo los cloruros normales y sólo se logran los ψ-cloruros por método de Ott» (con cloruro de aluminio), «el mismo tratamien de los productos más halogenados lleva a los ψ-cloruros, que só se transforman en los normales por calentamiento prolongado a temperatura de ebullición.»

Parecía, pues, obligado ensayar la condensación de un ψ-est ftálico con un cuerpo de metileno activado, y acudimos al ψ-dim til-ester ftálico (III), obtenido por Kirpal, Galuschka y Lassac (y al dinitrilo malónico, cuyo metileno se muestra muy favorable la condensación con ortoesteres en presencia de anhídrido acétic Al juntar ambos productos basta el calor de la mano para que s forme un líquido homogéneo, del cual, después de calentado baño maría, se recupera fácilmente, por destilación a 0,2 mm., l propia mezcla reacionante, y puede reconocerse el ψ-dimetilester ftá lico, que funde más alto que el dinitrilo malónico.

Al igual, pues, que los ψ-esteres tetracloroftálicos, *los ψ-esteres ftálicos no manifiestan capacidad de condensación con los grupos metileno activados.*

El cloruro de ftalilo simétrico (IV) se obtiene bien según la fórmula de Organic Syntheses (4), que hemos confirmado en todos sus extremos.



(IV) (V) (VI)

También la preparación de la 3,3-dicloroftalida (V) se describe en Organic Syntheses (4), y además, en L. Vanino (5). Ambos aplicaron el método de E. Ott (6), calentando una mezcla equimolecular de cloruro simétrico (IV) y cloruro alumínico. Según Organic Syntheses, resulta una masa sólida, y según Vanino, una miel, que es el complejo $C_8H_4O_2Cl_2 \cdot Cl_3Al$, y que debe hidrolizarse en frío con hielo, o con agua y hielo. A pesar de haber usado un cloruro de aluminio excelente, según se aconseja, obtuvimos nosotros una miel. Ahora bien, la manera de realizar la hidrólisis influye grandemente en el rendimiento: no es conveniente hidro-

ar la miel en un mortero con hielo, a lo que puede inducir la des-
pción de Organic Syntheses, donde, no obstante, ya se hace no-
que debe hacerse la hidrólisis del complejo por pequeñas
rciones; pues la reacción fuertemente exotérmica, se inicia en
punto de la porción tratada, propagándose rápidamente a todo
resto con gran elevación de temperatura, sin que el hielo
nga ocasión de moderarla. Esta elevación de temperatura ocasio-
r, indudablemente, la isomerización del cloruro asimétrico, así
mo la hidrólisis total conducente al anhídrido ftálico; en cam-
lo, haciendo la hidrólisis según indica Vanino, es decir, con gran
ceso de agua y hielo, se obtiene un buen rendimiento en cloruro
imétrico. Accidentalmente se comprobó un hecho mencionado
Vanino: el cloruro de ftalilo asimétrico se transforma con el
empo, debido a la inevitable presencia de indicios de cloruro de
idrógeno, en cloruro simétrico. Ello puede evitarse conservando
producto en un desecador sobre potasa.

Ya indicamos que el ψ-dimetilester ftálico había sido preparado
or Kirpal y colaboradores. Para ello hicieron reaccionar la 3,3-di-
oroftalida con alcohol metílico absoluto, añadiendo a la masa de
eacción carbonato cálcico para combinar el ácido clorhídrico, que
s un agente isomerizante de los ψ-esteres. Nuestra preparación se
izo tal como indican dichos autores, pero substituyendo el carbo-
ato cálcico por el bárico, ya que al intentar la preparación análo-
a del ψ-dietilester ftálico, no obtenido hasta ahora, y que no con-
eguimos puro, observamos que el cloruro cálcico es soluble en el
ceite que finalmente resulta. Para hacer cristalizar el ψ-dimetil-
ster ftálico tuvimos que recurrir a la mezcla bencina-anhídrido
arbónico sólido. A pesar de todo, el rendimiento fué bajo.

Al objeto de establecer comparación, se obtuvo también el di-
metilester ftálico normal por el método corriente.

Parte experimental

3,3-Dicloroftalida, (V)

160 g. de cloruro de ftalilo simétrico y 114,5 g. de cloruro de aluminio anhidro (proporciones equimoleculares), finamente triturado, se calentaron, en un matraz provisto de un tubo con cloruro cálcico, durante ocho horas al baño maría. La miel resultante, una vez fría, se trató con un exceso de una mezcla de hielo y agua; se filtró el producto a través de un embudo de Buchner,

se secó el residuo sobre plato poroso y se disolvió en éter; la solución etér se secó durante unas horas con cloruro cálcico anhidro, se filtró la soluci etérea y, a continuación, se destiló al vacío el éter hasta sequedad. El resid (120 g.) se extrajo con éter de petróleo p. eb. 30-40° en un Soxhlet dura diez horas. El cloruro de ftalilo asimétrico, acumulado en el matraz de Soxhl se separó por decantación del éter de petróleo madre, obteniéndose así 96 gr dos de producto, de color algo acaramelado, que se recristalizó, en parte, co ligroína estable al permanganato y de p. eb. 70-80°, conservando el resto sob potasa cáustica durante nueve meses sin alteración apreciable. El producto tie una pequeña cantidad de anhídrido ftálico, en forma de cristales aciculares hecho ya comprobado por Ott (6).

ψ-Dimetilester ftálico, (III)

Se partió de una mezcla de 10 g. de cloruro de ftalilo asimétrico, 40 g. de carbonato bárico precipitado, desecado, y 100 cc. de alcohol metílico absoluto, preparado hirviendo a reflujo con cal viva durante días. Se dejó la mezcla a la temperatura ordinaria durante cuatro días, agitando continuamente, excluyendo la humedad del ambiente mediante un cierre hidráulico de mercurio; se eliminó el exceso de alcohol obligando a pasar, por succión, a través de la masa de reacción una corriente de aire desecada mediante pentóxido de fósforo. El residuo se trató con éter absoluto, se filtró, se destiló la mayor parte del éter a la presión ordinaria y el resto a presión reducida, procurando no elevar la temperatura por encima de 40°, resultando unos 5-7 cc. de un aceite de color caramelo; éste cristalizó parcialmente añadiendo 1 cc. de éter de petróleo y enfriando con la mezcla frogorífica bencina-anhídrido carbónico; después se dejó en la nevera a —15° durante cuarenta y ocho horas. Se echó la mezcla de cristales y aceite sobre plato poroso frío y seco, y se volvió a la frigorífica, dentro de desecador, sobre potasa, obteniendo así 1,0 g. de largos cristales aciculares, de tacto sedoso, p. f. 49-51°, de suficiente pureza.

Cosa de 0,2 g. de ψ-dimetilester, que no se usaron y se dejaron en un pesafiltros, al cabo de tres meses se hallaron convertidos, por la acción de la humedad del ambiente, en ftalato ácido de metilo.

n-Dimetilester ftálico, (VI)

Se hirvió a reflujo, durante nueve horas, una mezcla constituída por 30 g. de anhídrido ftálico, 125 g. de alcohol metílico y 12,5 g. de ácido sulfúrico concentrado. El producto resultante se echó sobre un exceso de solución de carbonato sódico; se trató con 250 cc. de éter, a fin de extraer el ester formado, se secó la solución etérea con sulfato sódico anhídrido y se destiló el éter calentando a baño maría. El residuo se pasó a un matraz Claisen de 100 cc. y se destiló, pasando el producto a 158-9°/18 mm. Se obtuvieron 28,5 g. de n-dimetilester ftálico. Rendimiento: 72 %.

Ensayos de condensación del ψ-dimetilester ftálico con el dinitrilo malónico.

0,30 g. (0,0015 moles) de ψ-dimetilester ftálico y 0,10 g. (0,0015 moles) de ...itrilo malónico se dispusieron en un pequeño Erlenmeyer, calentado con ...nano a fin de fundir la mezcla. Se dejó a la temperatura ambiente durante ...nticuatro horas, al cabo de las cuales, en vista de que tenía el mismo as... to, se pasó a calentar a baño maría durante dos horas, sin que hubiese ...eración aparente. Se formaron, sin embargo, unas gotitas en las paredes ...eriores del Erlenmeyer; considerando la posibilidad de que fuera de alcohol ...tílico, resultante de una posible condensación del ψ-dimetilester con el di... rilo, se determinó su punto de ebullición por el método de Siwoloboff, resul... ndo ser superior a 180° (con descomposición). A continuación, se destiló a ... mm. de presión, usando dos pequeños matracitos de destilación de 10 cen... metros cúbicos, sirviendo uno de colector; en el de destilación se había puesto ...a de vidrio. (Previamente se había hecho un ensayo de destilación, en las ...smas condiciones de n-dimetilester, que pasó a 68-116°; baño 106-60°). Des... ó prácticamente todo, recogiéndose 0,37 g. de destilado, formado por una ...zcla de unos cristales blancos y un aceite incoloro; bastaba el calor de la ...ano para que se homogeneizase. Se enfrió con hielo y sal, solidificándose ...talmente; este sólido se puso sobre un trozo de plato poroso frío para eli... inar aceites, resultando, a las veinticuatro horas, unos cristales blancos, ... buen aspecto y p. f. 40-1° (p. f. m. con dinitrilo malónico (p. f. 30°): < 22°. ...ast.: 0,0070 g. subst., 0,0618 g. alcanfor, Δ=30°; p. m. 151. En otra ope... ción los cristales del plato poroso fundían a 34-40°, y su p. f. m. con el ...ester dió 38-40°). Permaneciendo en el plato poroso se eleva todavía el punto ... fusión, acercándose al del ψ-dimetilester. Lo mismo el punto de fusión que ... peso molecular hacen sospechar que ha destilado la mezcla de los productos ... partida, y que la porción sólida más permanente es el ψ-dimetilester.

Ensayo de condensación de n-dimetilester ftálico con el dinitrilo malónico

En un pequeño Erlenmeyer se dispusieron 0,30 g. (0,0015 moles) de n-dime... ilester ftálico y 0,10 g. (0,0015 moles) de dinitrilo malónico, disolviéndose el ...initrilo en el ester. Ni al cabo de veinticuatro horas, en frío, ni después de ...alentar durante dos horas a baño maría, no se observó variación alguna en ...l aspecto de la solución.

Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona. Sección de Química Orgánica del "Instituto Alonso Barba" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Mayo de 1948.

BIBLIOGRAFIA

(1) ANAL. FIS. Y QUIM. (Madrid), 42, 1.097 (1946). Corríjase el cuadro de la pág. 1.103, referente al n- y al ψ-dietilester tetracloroftálico, en las cantidades de estos esteres usadas para los ensayos, que no fueron de 0,5 g. como allí se dice, sino de 1 g.

(2) *Ber.*, 68, 1.330 (1935).

(3) *L. c.*, 1.332.

(4) *Coll.* Vol. II. 528 (1943).

(5) *Präparative Chemie*, II, 3.ª ed., Verlag von Ferdinang Enke, Stuttgart, 1937, pág. 630.

(6) *Ann.*, 392, 273 (1896).

LA ESTRUCTURA DE LOS 2-SULFANILAMIDO-4-(ALCOHIL O AROIL)-TIAZOLES (*), *por* J. MONCHE.

SUMMARY

As consequence of several studies accomplished about the synthesis and properties of 2-sulfanilamido-4-methylthiazole, comparatively with some others similar sulfanilamido-derivatives, the author assings to this compound an amido primary N-dissubstituted structure, which corresponds to the iminic tautomeric form of 2-aminothiazole and derivatives. The same is generalized to the 2-sulfanilamido-4-(alkyl or aryl)-thiazoles, bassing this assumption in the facts exposed by others writers.

The experimental facts in favour of the above mentioned structure are supported by the author with original contributions, based in the properties of new azosulfanilamido-derivatives obtained, which are described for the first time.

Bajo el título general que encabeza las presentes líneas iremos desarrollando el tema objeto de las mismas de modo mucho más completo y, por lo tanto, con mayor extensión, dividiéndolo en varias partes al proceder a su publicación.

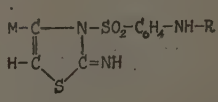
La circunstancia de concurrir con él a la V Reunión Anual de la Real Sociedad Española de Física y Química nos ha inducido a adelantarlo en forma de nota-resumen, para destacar cuanto juzgamos de mayor interés y dar al propio tiempo una idea sucinta del resto del trabajo, excesivamente extenso para ser leído con mayor detalle en la sesión correspondiente.

En la parte experimental del mismo destacan claramente las dificultades que ofrece en conjunto la síntesis del 2-sulfanilamido-4-metiltiazol, y este hecho adquiere sobre todo particular interés por su carácter único excepcional, puesto que deja de observarse en el caso del 2-sulfanilamidotiazol, no obstante la exigua diferencia existente entre las estructuras respectivas de ambas combinaciones y que consiste tan sólo, conforme es sabido, en el radical metilo de la primera.

Considerando, sin embargo, detenidamente el hecho indicado, en el sentido de la escasa actividad reaccionante observada en el

(*) Véase párrafo final (última página de la presente nota-resumen).

2-amino-4-metiltiazol, al igual que su inestabilidad y la del deriv do sulfanilamídico correspondiente, parece lógico atribuir todo ell no tanto al radical metilo en sí, como a la posición que el misn ocupa en el anillo tiazólico. Y dentro de este orden de ideas y t niendo en cuenta los trabajos de Eiji Ochiai y Fujiwo Nagas wa (1), sobre polarización en el anillo tiazólico, junto con otros h chos que hemos observado y haremos constar más adelante, lleg mos a la conclusión de que la estructura general amídica primari N-monosustituída de los derivados sulfanilamídicos, por ejempl del tipo de la 2-sulfanilamidopiridina, no es la normal en los der vados similares del 2-amino-4-metiltiazol (I), y del 2-aminotia zol (II); a los que debe asignárseles, en cambio, la siguiente es tructura amídica primaria N-disustituída correspondiente a la for ma imínica tautómera, señalada por A. Hantzsch (2) para el 2-ami no-4-metiltiazol:



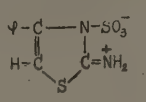
I R=H M=CH_3 II R=H M=H III R=$COCH_3$ M=CH_3 IV R=$COCH_3$ M=H

Así, pues, según nuestro criterio, la estructura amídica primaria N-monosustituída, anormal en tal caso, sería tan sólo la de las sales sódicas sulfonamídicas respectivas.

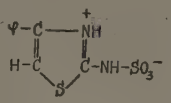
Dado el carácter «aromático» de estos heterociclos pentagonales (Bernd Eistert (3)) y el conocido hecho de la influencia preponderante del factor estérico en la formación, estabilidad e hidrólisis de las amidas, sobre todo en cuanto a la constitución del ácido (G. Vavón (4)); dicha estructura permite interpretar perfectamente la escasa actividad reaccionante del 2-amino-4-metiltiazol, en especial frente al cloruro del ácido acetilsulfanílico para la síntesis del acetilsulfanilamidometiltiazol (III), como un caso típico de impedimento estérico, debido a hallarse unido el radical metilo al átomo de carbono contiguo al de nitrógeno funcional y, por lo tanto, en posición similar a la *orto* bencénica, respecto al resto acetilsulfanílico substituyente.

Charles D. Hurd y Norman Kharasch (5), en un trabajo aparecido hace un año sobre los ácidos tiazilsulfamínicos correspondientes al 2-aminotiazol, al 2-amino-4-metiltiazol y al 2-amino-4-fe-

ntiazol, que muestran una estabilidad sorprendente, consideran sible para los mismos la estructura :

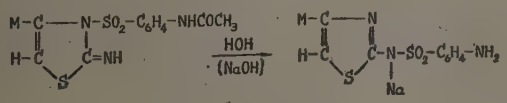


ro debido a falta de mayor evidencia experimental, se inclinan or la :

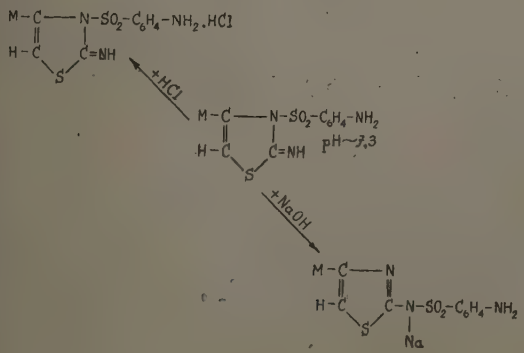


ue corresponde precisamente a la anormal en nuestro caso, de cuerdo con el criterio expuesto.

La estructura amídica primaria N-disustituída de referencia, permite interpretar también la insolubilidad en los álcalis, sin hidrólisis simultánea, del acetilsulfanilamidometiltiazol (III) y del acetilsulfanilamidotiazol (IV), debido a la incapacidad estructural del átomo de nitrógeno amídico disustituído para formar la sal sódica correspondiente en medio alcalino y a la conocida acción desacetilante enérgica de los álcalis. Así, pues, el proceso hidrolítico en cuestión lo interpretamos del modo siguiente :



Este mismo cambio intramolecular debe ocurrir al disolver, por lo tanto, tales derivados 2-sulfanilamido-4-M-tiazólicos en medio alcalino :



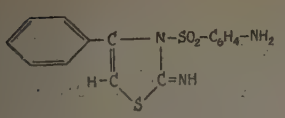
Todo ello explica los malos resultados a que conducen las hidrólisis alcalinas, así como la alterabilidad de estos compuestos por cambios bruscos del pH, al igual que su mayor estabilidad en medio ácido.

La gran velocidad de la hidrólisis del 2-acetilsulfanilamido-4-metiltiazol (M = CH_3), que hemos observado, puede atribuirse al efecto ejercido sobre el radical acetilsulfaniloilo substituyente, por el acrecentamiento de la polaridad positiva del átomo de nitrógeno heterocíclico que determina la presencia del radical metilo en el átomo de carbono contiguo.

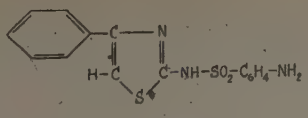
En cambio, cuando el radical M tiene un carácter electronegativo, cual ocurre en el caso de la hidrólisis del 2-acetilsulfanilamido-4-feniltiazol (M = C_6H_5), resulta considerablemente aumentada la estabilidad del compuesto, debido al efecto contrario sobre la unión sulfanilamídica, provocado por la disminución de la carga positiva del átomo de nitrógeno heterocíclico; todo ello con la disminución correspondiente del momento eléctrico dipolar total, teniendo en cuenta la posición *para* y la naturaleza de ambos substituyentes del núcleo bencénico sulfanilamídico central de la molécula.

La hidrólisis del 2-acetilsulfanilamido-4-feniltiazol ha sido efectuada por James M. Sprague, L. W. Kissinger y R. M. Lincoln (6), tratándolo nada menos que con ácido clorhídrico doble normal o con disolución de hidróxido sódico al 10 % (10 c. c. por gramo en ambos casos) y es muy digno de atención en relación con cuanto antecede el hecho de la diferencia entre los puntos de fusión del sulfanilamidofeniltiazol procedente de la hidrólisis ácida o de la hidrólisis alcalina, observado por dichos autores. Mientras que el obtenido mediante hidrólisis ácida funde a 190-191°, el resultante de la hidrólisis alcalina lo hace a 205-206°, añadiendo los mismos autores textualmente en la parte experimental de su trabajo lo siguiente: «Estas dos formas del 2-sulfanilamido-4-feniltiazol, no se pudieron distinguir, ni por su análisis, ni por sus ensayos farmacológicos».

Tal hecho puede ahora, en cambio, interpretarse perfectamente de acuerdo con nuestro punto de vista, en el sentido de corresponderles a dichas dos formas isómeras las estructuras respectivas siguientes:



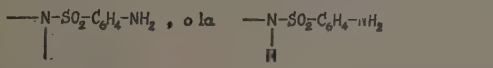
P. F. = 190-191°
Menos polar



P. F. = 205-206°
Más polar

Conforme también con el valor de sus puntos de fusión, puesto ue la primera estructura representa una combinación menos polar ue la segunda y, por lo tanto, de menor punto de fusión (J. Monhe (7)).

De lo traducido textualmente de los autores de referencia y de expuesto, se deduce que bajo su aspecto farmacológico produen un efecto idéntico cualquiera de las dos agrupaciones atómicas:



Afirman, además, dichos autores, que el sulfanilamidoderivado lel 4-feniltiazol se separa de la disolución alcalina caliente durane la hidrólisis, en forma de sal sódica cristalina, por ser la misma oco soluble.

Este hecho coincide con nuestros resultados experimentales en el entido de la improbabilidad de formación de compuestos diacetilulfanilamídicos como producto inmediato de la condensación enre el cloruro del ácido acetilsulfanílico y las aminas tiazólicas, contrariamente a un criterio sustentado por Kereszty y Wolf (8); toda vez que si ello ocurriera, por ejemplo en el caso del sulfanilamidofeniltiazol, la cantidad de sulfanilato sódico presente en la disolución hidrolítica, aun después de una purificación previa del producto con sosa cáustica—presencia inevitable con tales purificaciones en medio alcalino, según se acostumbra—, impediría o cuando menos obstaculizaría, como es lógico, la fácil separación de la sal sódica cristalina indicada.

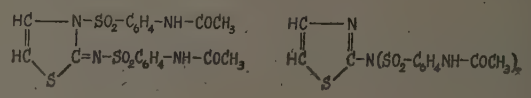
Bien es verdad que Sprague, Kissinger y Lincoln aluden tan sólo pasajeramente—puesto que el trabajo de referencia tiene por objeto primordial la preparación de trece tipos de 2-sulfonamidotiazoles, con fines de ensayos quimioterapéuticos en animales de experimentación—, a la formación de un diarilsulfonilderivado, y aun ello concretándose al caso de condensaciones análogas efectuadas partiendo del cloruro del ácido bencenosulfónico y no, en cambio,

del cloruro del ácido acetilsulfanílico, cuya alusión cuenta en ta caso con precedentes muy conocidos.

Porque el cloruro del ácido bencenosulfónico, lo mismo que e. de p-toluenosulfonilo y los de los ácidos naftalen y antraquinonsulfónicos, constituyen, conforme es sabido, un método (9) de separación cuantitativa de aminas primarias, secundarias y terciarias.

Las aminas primarias conducen en general a la formación de derivados disulfonilados como producto directo de la condensación. El método *no es aplicable* a las aminas primarias y secundarias *incapaces de reaccionar fácilmente* con los cloruros de benceno o de toluenosulfonilo, según W. J. Hickinbottom (10).

En opinión de Kereszty y Wolf (8), el 2-aminotiazol puede conducir teóricamente a dos derivados diacetilsulfanilamídicos diferentes:



Por hidrólisis alcalina es posible separar fácilmente uno de los dos grupos acetilamidobencenosulfónicos, de modo que el grupo no separado queda unido al aminotiazol en posición *dos*, según los mismos afirman.

Pero tal supuesto lo impiden los respectivos grupos acetilamídicos en posición *para* en cada uno de los dos núcleos bencénicos de cada radical; cuyo efecto polar no tendría compensación opuesta adecuada, en nuestro concepto, para la estabilidad real de ambas estructuras, en particular si dicho efecto se acumula sobre un mismo átomo de nitrógeno, cual ocurre en la segunda. En la primera estructura, en cambio, el átomo de nitrógeno unido al de carbono del anillo heterocíclico es electrófilo, mientras que el de nitrógeno que forma parte del anillo es nucleófilo (Ochiai y Nagasawa (1)); hecho éste igualmente contrario al supuesto de referencia.

La extraordinaria labilidad de la unión sulfanilamídica establecida en cualquiera de ambas estructuras ha quedado evidenciada, en nuestro concepto, mediante las dos formas desmótropas del 2-sulfanilamido-4-feniltiazol. Si, por último, el proceso de condensación del 2-amino-4-feniltiazol con el cloruro del ácido acetilsulfanílico condujera realmente a la formación de un derivado diacetilsulfanilamídico, el producto de la hidrólisis alcalina no sería exclu-

samente el isómero de punto de fusión 205-206°, sino una mezcla de éste con el de punto de fusión 190-191°.

Obedeciendo a impedimento estérico la escasa actividad reaccionante observada por nosotros con el 2-amino-4-metiltiazol, resultan perfectamente lógicos los procesos secundarios de formación de resinas, que hacen tan molesto y complicado el trabajo experimental.

Por otra parte, el 2-amino-4-metiltiazol, debido a su bajo punto de fusión, se presenta en general en estado líquido, formando una masa aceitosa, de aspecto muy similar a la anilina, con la que tiene de común, entre otras, la propiedad de su fácil alteración bajo la acción del aire y de la luz, acentuada en nuestro caso, puesto que, según M. Cramer (11), parece hallarse relacionada con la presencia de muy pequeñas cantidades de impurezas sulfuradas que actuarían como pro-oxígeno. Pero de tales hechos ya nos ocuparemos durante el desarrollo del presente trabajo en su parte experimental.

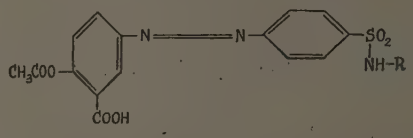
Otros trabajos en apoyo de nuestro criterio

Juzgando, por nuestra parte, todo lo expuesto de un interés general comparable en absoluto al que hacen constar Hurd y Khasch (5) respecto a la estructura de los ácidos 2-tiazilsulfamínicos, podemos aducir nuevos hechos experimentales en apoyo de ser precisamente la estructura amídica N-disustituída correspondiente a la forma imínica tautómera del 2-aminotiazol y derivados, la que debe asignarse normalmente a los 2-sulfanilamidotiazoles. Tales hechos experimentales son consecuencia de la orientación que imprimimos al efecto, en nuestro exclusivo interés, a ciertos trabajos originales que realizamos en otra dirección por encargo especial; aprovechando la ocasión que los mismos nos brindaban en el sentido indicado.

Nosotros hemos copulado las sales de diazonio de la sulfanilamida, de la 2-sulfanilamidopiridina, del 2-sulfanilamidotiazol y del 2-sulfamilamido-4-metiltiazol con el ácido acetilsalicílico. Respecto al ácido salicílico, si bien lo ensayamos, carecían de interés en nuestro caso los derivados correspondientes, según se observará más adelante, y es conocida, además, su aplicación como componente a copular en la síntesis de colorantes azoicos, puesto que les confiere la interesante propiedad de teñir sobre mordiente. Por otra parte, existen ya especialidades farmacéuticas cuyo componente activo es

producto de la copulación de la sal de diazonio de la sulfanilami y de la sulfanilamidopiridina con el ácido salicílico (12). En ca bio, de la copulación de las sales de diazonio de la sulfanilamida derivados sulfanilamídicos con el ácido acetilsalicílico, al igual q sobre el empleo de éste como componente a copular con otras sal de diazonio, ninguna referencia, dato bibliográfico, o aun simp alusión nos ha sido posible conseguir.

Se trata, por lo tanto, de azoderivados sulfanilamídicos del ác do acetilsalicílico; combinaciones del mismo tipo de los colora tes azoicos y a las que corresponde la siguiente estructura genera



en la que R es, en nuestro caso, un átomo de hidrógeno, o los res tos 2-piridínico, 2-tiazólico o el 2,4-metiltiazólico, respectivamente

Los nuevos azoicos obtenidos por nosotros fueron los si guientes:

1.° R=H: Acido amidosulfonil-1-benceno-4-azo-5'-acetilsalicí lico (ácido «sulfamidoazoacetilsalicílico»). Punto de fusión: 154-155°, descomponiéndose.

Análisis.—Calculado para $C_{15}H_{13}O_6N_3S$: N=11,56 %; halla do: N=11,10 %.

Producto en forma de fino polvo, de color amarillo canario y perfectamente soluble en las disoluciones alcalinas, de las que pre cipita al acidularlas. Dichas disoluciones son de color rojo oscuro.

Se disuelve también en el alcohol y en la acetona; es menos so luble en el agua y muy escasamente en el éter y en el benceno. To das estas disoluciones se hallan coloreadas en rojo claro.

Bajo la acción del calor se descompone con gran facilidad, in cluso al disolverlo por calefacción del disolvente mediante un sim ple hornillo eléctrico, dando una masa resinosa que se va separan do insoluble. Tales disoluciones sólo es, pues, posible prepararlas por calefacción al baño maría de vapor; todo lo cual es también ex tensivo, naturalmente, a los otros dos restantes azoicos obtenidos y objeto de atención especial.

2.° R = C_5H_4N: Acido 2-piridinamidosulfonil-1'-benceno-4'-

zo-5″-acetilsalicílico (ácido «sulfapiridinazoacetilsalicílico»). Punto de fusión: 244-245°, descomponiéndose.

Análisis.—Calculado para $C_{20}H_{16}O_6N_4S$: N = 12,72 %; hallado: N = 12,31 %.

El producto se presenta en dos formas desmótropas: una, lábil roja, y otra, estable amarilla, y de esta interesante propiedad nos ocuparemos con mayor detalle.

Ambas formas consisten en un fino polvo, que ofrece la característica especial con relación a los demás azoicos del mismo tipo, incluyendo el similar derivado de la sulfanilamidopiridina y del ácido salicílico, de no precipitar en medio ácido.

Es soluble en agua, en alcohol y en acetona, e insoluble en benceno y en éter, comunicando a sus disoluciones la coloración original del producto. La forma roja es algo menos soluble que la amarilla.

3.° R = C_3H_2NS: Acido 2-tiazilamidosulfonil-1′-benceno-4′-azo-5″-acetilsalicílico (ácido «sulfatiazilazoacetilsalicílico»). Punto de fusión: descomposición lenta entre 233-240°.

Análisis.—Calculado para $C_{18}H_{14}O_6N_4S_2$: N = 12,55 %; hallado: N = 12,09 %.

El producto se presenta en forma de fino polvo, de color pardo rojizo amarillento, muy poco soluble en el agua, insoluble en benceno y soluble en alcohol, en acetona y en éter. Todas estas disoluciones son amarillas.

Se disuelve perfectamente en las disoluciones alcalinas coloreándolas en rojo intensísimo, de las que precipita al acidularlas.

4.° R = C_4H_4NS: Se trata del azoico derivado del 2-sulfanilamido-4-metiltiazol, tan inestable que se resinifica rápida y espontáneamente, de modo progresivo, ya desde su misma obtención; por lo que nos fué imposible estudiarlo.

Las determinaciones de nitrógeno las efectuamos según Kjeldahl, pero con la modificación citada por E. Pfankuch (13), para los azoicos y colorantes azoicos.

En la identificación de todas estas combinaciones seguimos el método más suave de su reducción por el hidrosulfito sódico en medio alcohólico hasta decoloración (R. Stoermer (14)), que ocurre con regeneración del compuesto sulfanilamídico original y formación del ácido amino-5-salicílico, ya obtenido por Armin Fischer y

Schaar Rosenberg (15) y por Grandmougin (16), entre otros au res, en procesos de reducción similares.

Los productos dan la halocromía característica con el ácido s fúrico concentrado; la del primero es amarillo rojiza; la del gundo, netamente amarilla, y la del tercero, anaranjado intenso.

En cuanto a la síntesis de los mismos, hemos observado que copulación en medio alcalino conduce siempre a los derivados sa cílicos cuando se opera con disoluciones de álcalis fuertes (so cáustica), según se acostumbra, debido a hidrólisis del ácido acet salicílico durante el proceso.

Respecto a la hidrólisis del ácido acetilsalicílico, su investig ción es muy sencilla. Hemos partido de un ácido purísimo sin h ber observado en el mismo traza alguna de ácido salicílico, a ju gar por la ausencia total de la intensa coloración violeta caracterí tica de la presencia del hidróxilo fenólico libre del ácido salicílic frente a las disoluciones de cloruro férrico, operando en medio ne tro o ligeramente ácido.

Se trata, como es sabido, de una reacción muy sensible, que e nuestro caso permitía seguir la marcha de la hidrólisis de las dis luciones del ácido acetilsalicílico, por ser proporcional la intens dad de la coloración a la de la acción hidrolítica ejercida por lo álcalis sobre dicho ácido, cuya acción es bastante enérgica (17).

Procedimos, por lo tanto, a ensayar la estabilidad del ácido ac tilsalicílico en medio alcalino, a cuyo fin era preciso, naturalme te, neutralizar hasta ligera acidez las disoluciones correspondient después de cada ensayo, para practicar la reacción con el clorur férrico sin riesgo alguno de formación de hidróxido férrico coloidal

Las disoluciones de hidróxido sódico, incluso al 10 % y a baj temperatura, ejercen un efecto hidrolítico demasiado rápido para s aplicación al caso presente; pero, además, aun operando a mayo dilución, es práctica y lógicamente imposible evitar la formación d ácido salicílico, dada la conocida acción desacetilante enérgica d las disoluciones de hidróxido sódico o potásico. Dicha acción s deja incluso sentir sobre los propios derivados azoacetilsalicílicos obtenidos en las condiciones que expondremos, con sólo disolverlo en las referidas disoluciones a la temperatura ambiente, para repre cipitarlos por acidificación de las mismas; todo ello de fácil com probación mediante determinaciones de puntos de fusión mixtos a compararlos con los respectivos derivados azosalicílicos correspon dientes.

Partiendo, pues, de tales antecedentes, ensayamos la estabilidad el ácido acetilsalicílico en medio amoniacal, observando que es rfectamente estable en disoluciones del 2 al 3 % en NH_3 (prepa-das, por ejemplo, aproximadamente, diluyendo al 10 % en volu-en las disoluciones acuosas concentradas de amoníaco de 22° Bé), bre todo a baja temperatura.

Después de resuelto este aspecto decisivo de la síntesis y te-endo en cuenta que las copulaciones en medio amoniacal son co-ientes en la industria de colorantes azoicos (18), efectuamos las resentes según la técnica acostumbrada, o sea vertiendo al efecto sal de diazonio de la sulfanilamida o la de los derivados corres-ondientes, sobre la disolución amoniacal del acetilsalicilato amó-ico e interrumpiendo la adición cada vez que se formaba un pre-cipitado, para redisolverlo por adición de la cantidad necesaria en gero exceso de una disolución acuosa de hidróxido amónico, pre-arada diluyendo la original concentrada en un peso igual de agua hielo machacado.

Las sales de diazonio las obtuvimos por diazoación de los clor-idratos de la sulfanilamida y derivados, en presencia de abundan-agua y hielo machacado. Aunque los clorhidratos cristalicen en ichas condiciones, se redisuelven por sí solos durante el proceso, ara acabar precipitando las sales de diazonio correspondientes, en orma de masa cristalina amarilla; ya que, como es sabido, cons-tuye dicha insolubilidad una propiedad de los derivados del áci-o sulfanílico. Durante todo este proceso y durante la copulación, s necesario mantener las masas reaccionantes en continua y enér-ica agitación y en presencia de abundante hielo machacado, como s lógico.

Para la práctica de la copulación se tiene dispuesta la disolu-ión amoniacal de acetilsalicilato amónico, mezclada con dos o tres eces su peso de hielo machacado. Dicha disolución se prepara a partir de un mol (pesado en ligero exceso), de ácido acetilsalicílico urísimo y de 720 c. c. de la disolución de hidróxido amónico de eferencia, resultante de diluir al 10 % la disolución concentrada le 22° Bé; todo ello por cada mol del compuesto sulfanilamídico correspondiente a diazoar.

Si se desea obtener los derivados azosalicílicos, basta sustituir l ácido acetilsalicílico por una cantidad equimolecular de ácido sa-icílico o de salicilato sódico, para proceder de modo idéntico; o

bien operando en disolución de hidróxido sódico al 10 %. Puede efectuarse además la copulación en presencia de un exceso prudencial de álcali, o sea sin interrupción alguna bajo tal aspecto.

Dispuesta la sal de diazonio correspondiente, en forma de suspensión (papilla), mezclada con abundante hielo machacado, se vierte sobre la del ácido a copular del modo ya indicado y con continua y enérgica agitación. Resultan así unas disoluciones algo turbias e intensísimamente coloreadas, que después de proseguir la agitación durante unos treinta minutos, quedan completamente transparentes.

Hacia el fin de la copulación conviene, sobre todo en el caso de los derivados azoacetilsalicílicos, ir tomando muestras de mezcla reaccionante en un tubo de ensayo, para tener una idea aproximada del exceso de álcali presente en cada muestra, previa adición de ácido clorhídrico diluído hasta producirse el viraje correspondiente a la descomposición de la sal del ácido resultante de la copulación. De este modo, cualquier posible gran exceso de álcali puede corregirse por neutralización aproximada del exceso mediante la misma disolución de ácido clorhídrico u otra de igual concentración.

Mientras tanto, se prepara una disolución de ácido clorhídrico, diluyendo el concentrado en unas dos veces su volumen de agua, y al cabo de una hora de hallarse abandonada a la temperatura ambiente la disolución alcalina del azoico obtenido, se va agregando lentamente sobre la misma con agitación el ácido clorhídrico diluído, hasta que vira. Se observa entonces una lenta y sucesiva sedimentación del producto en forma de precipitado coposo.

Las disoluciones alcalinas del producto no deben abandonarse excesivamente en espera de practicar con ellas este tratamiento final, ya que se alteran de un día para otro.

Tampoco es conveniente abandonar del mismo modo los precipitados obtenidos, aunque sean algo más estables, sino que debe separarse en seguida cada precipitado por filtración al vacío enérgico (a la trompa la operación es muy lenta, aun previa decantación de la capa acuosa), para lavarlo con agua, escurrirlo y deshidratarlo mediante lavado con alcohol primero y después con éter, terminando escurriéndolo por prensado muy enérgico.

Las tortas que así resultan se machacan y extienden en un papel de filtro o plato poroso y en un desecador al vacío sobre ácido sul-

nico, con lo que queda el producto obtenido en cada caso perfectamente pulverizable y en disposición de purificación mediante disolución en alcohol o acetona acuosos o anhidros, para recristalización o precipitación concentrando al vacío la disolución correspondiente. La calefacción durante el tratamiento completo debe efectuarse al baño maría de agua o todo lo más de vapor. Se obtienen rendimientos casi cuantitativos.

Nueva confirmación experimental de los hechos expuestos

Conforme consta precedentemente, los productos de la copulación es preciso deshidratarlos mediante lavado con alcohol seguido de otro lavado con éter para prensado enérgico de los mismos en un filtro prensa. Este tratamiento es aconsejable, aunque no imprescindible, con los azoderivados de la sulfanilamida y de la sulfanilamidopiridina (salvo la forma roja lábil del correspondiente al ácido acetilsalicílico de esta última); toda vez que bajo la acción de la humedad a la temperatura ambiente, sufren una descomposición poco apreciable. En cambio resulta por completo ineludible con los azoderivados del sulfanilamidotiazol, pues en caso de suprimirlo se van oscureciendo rápidamente, perdiendo su estructura y aspecto, para quedar reducidos a simples masas resinosas, de color negro. Esta descomposición la experimentan tan intensamente los azoderivados del sulfanilamidometiltiazol, que ni aun tratados con alcohol y éter de modo idéntico es posible evitarla, hasta el extremo de ocurrir desde el preciso momento de la formación del azoico, tanto en medio alcalino, como después en medio ácido, y con notable rapidez, a juzgar por la formación de una materia resinosa que se va sedimentando de las disoluciones alcalinas, o por el oscurecimiento progresivo del precipitado obtenido al acidular; síntomas éstos que tan sólo los muestran los restantes azoicos con gran lentitud y aun únicamente al cabo de transcurridas varias horas desde la copulación.

Por otra parte, los azoderivados del ácido acetilsalicílico obtenidos tienen un punto de fusión muy elevado, conforme se habrá observado, y ello lo interpretamos de acuerdo con el carácter iónico dipolar de las combinaciones de este tipo, perfectamente evidente en el caso de los azoicos de la sulfanilamidopiridina y del sulfanilamidotiazol, por poseer una función amina terciaria en sus

moléculas respectivas, inexistente en el caso de la sulfanilamida cuyo átomo de nitrógeno terminal es, en cambio, de naturaleza amídica; lo que también concuerda con el más bajo punto de fusión del azoico derivado de la misma.

Tal elevación en el punto de fusión de estos azoicos derivados del ácido acetilsalicílico la interpretamos como un aumento del carácter salino interno de dichas combinaciones, debido a la desaparición del resto de acidez no susceptible de compensación intramolecular, gracias a hallarse bloqueado en ellas por esterificación el hidróxilo fenólico correspondiente al ácido salicílico, como es sabido.

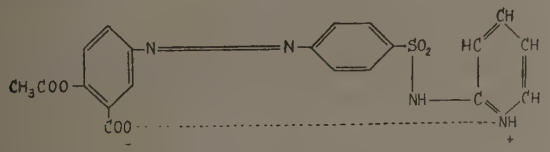
Además, los puntos de fusión de los azoicos derivados del ácido acetilsalicílico aumentan desde el correspondiente al derivado de la sulfanilamida, el menor de todos, hasta el de los derivados del sulfanilamidotiazol y de la sulfanilamidopiridina, siendo el de esta última el más alto; conforme en absoluto con el aumento del carácter básico de la respectiva función nitrogenada terminal.

Todo ello concuerda con las propiedades salinas manifiestas del ácido piridinamidosulfonilbenceno-azo-acetilsalicílico, que ofrece la propiedad interesantísima en nuestro caso de existencia en las dos formas desmótropas ya mencionadas, mientras que del ácido tiazilamidosulfonilbenceno-azo-acetilsalicílico ninguna forma desmótropa hemos observado, en cambio.

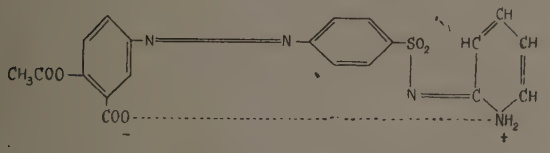
Tanto la inestabilidad del azoico derivado del sulfanilamidometiltiazol, como la mayor estabilidad del correspondiente al sulfanilamidotiazol, así como también el hecho de no haber observado fenómeno alguno de desmotropía en este último, son perfectamente concordantes con nuestras interpretaciones teóricas expuestas al principio del presente trabajo.

Pero como quiera que es por completo aplicable al caso de los mencionados azoicos todo lo que entonces hicimos constar al efecto respecto al sulfanilamidometiltiazol y al sulfanilamidotiazol—puesto que tan sólo a la influencia de las estructuras tiazólicas de los respectivos restos en la molécula azoica cabe atribuir lógicamente la inestabilidad de los azoderivados correspondientes—, vamos, pues, a ocuparnos de la desmotropía en cuestión, empezando por referirla a la estructura de los derivados azoicos tiazólicos, para extendernos después en algunas consideraciones sobre los hechos experimentales básicos de dicha desmotropía.

Y, en primer lugar, a cada una de las dos formas desmótro-s de referencia le asignamos la siguiente estructura, correspon-nte a la de una sal interna de tipo betaínico, cuya denomina-n más precisa sería en todo caso la de piridinamidosulfonilben-no-azo-acetilsalicitato :

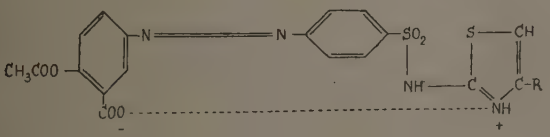


(I) Forma desmótropa amarilla (estable)

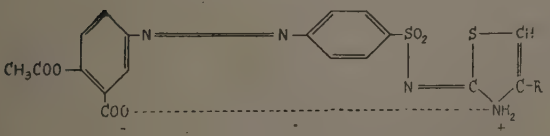


(II) Forma desmótropa roja (lábil)

Esta desmotropía, caso de existir en los derivados azoicos tia-licos, sólo sería posible interpretarla de acuerdo con las siguien-s estructuras :

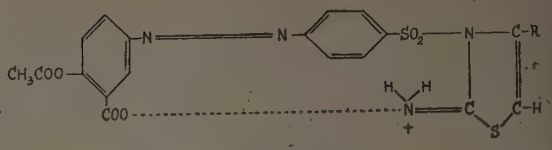


Hipotética
Correspondería a la forma I anterior



Hipotética
Correspondería a la forma II anterior

Pero la estructura de los derivados azoicos concordante con la que hemos asignado a las combinaciones sulfanilamídicas tiazó-licas es la siguiente, conforme se recordará :



Estructura real

Que excluye toda posibilidad de desmotropía, según es fá deducir de su simple examen, e interpreta, por lo tanto, los hech observados experimentalmente, incluso al tener en cuenta que síntesis de la sal de diazonio inicial se efectúa por diazoación e medio ácido del clorhidrato del sulfanilamidotiazol, o sea, corre pondiéndole la estructura normal asignada por nosotros.

Base experimental en favor de la existencia de la desmotropí de referencia

Conforme hemos hecho constar, los productos de la copulación de las sales de diazonio de la sulfanilamida y derivados sulfanil amídicos estudiados por nosotros, precipitan al acidular las diso luciones alcalinas resultantes de la reacción. Esto, que es general en todos ellos, deja en cambio de realizarse tan sólo en el caso d la síntesis del ácido piridinamidosulfonilbenceno-azo-acetilsalicíli co, que constituye una excepción, incluso comparado con el deri vado análogo salicílico. Así como el ácido piridinamidosulfonil benceno-azo-salicílico sigue la regla normal de precipitación en medio ácido, no ocurre lo propio con el ácido piridinamidosulfo nilbenceno-azo-acetilsalicílico. El producto de la reacción no pre cipita en medio ácido, a diferencia de todos los casos anteriores sino que se deposita lentamente a pH comprendido entre 7 y 10 en forma de polvo cristalino, poco soluble en las disoluciones al calinas y muy soluble en las ácidas; lo que tiene efecto de acuerdo con los siguientes hechos experimentales:

a) El producto de la copulación es, pues, soluble en el agua muy soluble en medio ácido y poco en medio alcalino.

b) Cambia totalmente de aspecto, según el pH de la disolu ción amoniacal de obtención del mismo, de tal modo que si s efectúa la copulación manteniendo el pH del medio ligeramente superior a 7 ($> 7{,}5$) durante todo el proceso (las determinaciones de pH las efectuamos con papel indicador universal Merck, o sea

manera aproximada), se separa un polvo cristalino de hermoso color rojo claro, mientras que operando a pH comprendido entre 8 y 10, o sea, similar al acostumbrado en los demás casos, el polvo cristalino obtenido es de color amarillo.

c) El líquido resultante de la copulación es de color anaranjado pálido en medio alcalino y en disolución diluída. Al acidularlo se vuelve amarillo, sin formación de precipitado alguno.

d) Concentradas al baño de vapor las aguas madres alcalinas de obtención de los sólidos pulverulentos de referencia, pero acidulándolas antes de concentrarlas, mediante adición de ácido clorhídrico diluído hasta dejarlas a pH comprendido entre 1 y 3, separan un producto que cristaliza en forma de pequeñas agujas prismáticas amarillentas, de punto de fusión 155-157°, muy soluble en agua.

Dichas disoluciones clorhídricas, concentradas son de color anaranjado bastante intenso; pero viran al amarillo canario mediante dilución.

Recristalizadas en agua las indicadas agujas, quedan de color amarillo, y su punto de fusión es de 160-162°.

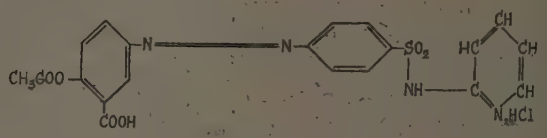
Tanto el polvo cristalino de hermoso color rojo claro, como el de color amarillo, tienen ambos el mismo punto de fusión de 244-245°, con descomposición, ya mencionado en páginas anteriores; el punto de fusión mixto no varía. De hecho consistirían, por lo tanto, en la misma sustancia, si no fuera porque el producto de color rojo se transforma con lentitud en el amarillo bajo la acción de la luz; pero rápidamente, al calentarlo entre 140-150°, cuya transformación se puede observar procediendo poco a poco en los aumentos de temperatura durante las determinaciones de puntos de fusión.

Tratadas con ácido clorhídrico diluído ambas sustancias, la roja y la amarilla, se disuelven perfectamente, y al concentrar al baño maría dan un producto idéntico, muy bien cristalizado en forma de agujas prismáticas amarillas, de punto de fusión 160-162°. El punto de fusión mixto no varía, así como tampoco el correspondiente a su comparación con las agujas de igual punto de fusión mencionadas precedentemente en el apartado *d*).

Recristalizada dos veces en agua destilada dicha sustancia, da a la llama la reacción característica de los halógenos, según la prueba de Beilstein; lo que no es concluyente en el caso presente,

toda vez que algunos compuestos de la piridina también la dan. Sin embargo, su calcinación con la cal sodada para identificación del cloro mediante el nitrato de plata es también positiva.

Por lo tanto, se trata seguramente de un clorhidrato, que no lo estudiamos con mayor detalle, y al que correspondería en todo caso la siguiente constitución:



Sometido este compuesto a la acción del amoníaco diluído, se separa un producto de color netamente amarillo, de forma pulverulenta y aspecto cristalino, cuyo punto de fusión es de 243°, con descomposición. Su punto de fusión mixto con la forma amarilla (I) del piridinamidosulfonilbenceno-azo-acetilsalicílico es de 243-245°, consistiendo, por lo tanto, en la misma sustancia.

Comparando lo expuesto con lo que ocurre en el caso de los demás azoicos estudiados, se observa un comportamiento distinto en ambos tipos de combinaciones, pues así como el azoderivado piridínico es, según se ha visto, muy soluble en medio ácido, los restantes lo son, en cambio, en medio alcalino.

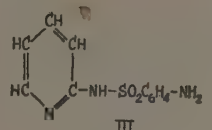
La mayor estabilidad de la sal interna del azoico piridínico en medio alcalino la relacionamos con el fuerte carácter básico del átomo de nitrógeno amínico terciario del anillo piridínico frente al grupo carboxílico del resto acetilsalicílico de la misma molécula; de cuya particularidad ofrece en nuestro concepto un ejemplo extremo opuesto el ión dipolar del ácido sulfanílico, por el predominio intramolecular del carácter ácido frente al básico. Mientras que éste es soluble en las disoluciones alcalinas diluídas y en el ácido clorhídrico concentrado, nuestro azoico piridínico lo es, en cambio, en las disoluciones ácidas diluídas y en las alcalinas concentradas; si bien serían necesarios mayores datos experimentales referentes a dicho azoico, para llegar a conclusiones más precisas sobre esta cuestión.

Después de cuanto antecede creemos haber aportado suficientes hechos experimentales en apoyo de la constitución salina intramolecular del producto estudiado.

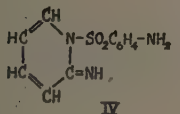
La estructura de las dos formas desmótropas (I) y (II) se halla

(acuerdo con los trabajos de M. L. Crossley, E. H. Northey y Martin E. Hultquist (19), sobre la posibilidad de existencia de la 2aminopiridina en las dos formas tautómeras que los mismos exponen y cuyo criterio hemos tenido en cuenta en nuestro caso al asignar las referidas estructuras a las formas desmótropas del ácido piridinamidosulfonilbenceno-azo-acetilsalicílico.

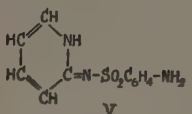
Partiendo de la posibilidad de existencia de la 2-aminopiridina en las dos formas tautómeras indicadas y apoyándose en una serie de hechos experimentales, llegan dichos autores a la conclusión de que la estructura correcta de la 2-sulfanilamidopiridina es la (III) y no las (IV) y (V):



III



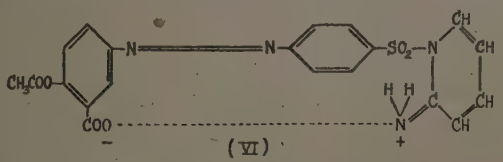
IV



V

Por otra parte, M. A. Phillips (20), discutiendo las conclusiones de Crossley, Northey y Hultquist sobre la constitución de la sulfanilamidopiridina, considera más verosímil que la misma consista en una mezcla tautómera de las formas (IV) y (V).

La forma (V) es la correspondiente a la (II) asignada por nosotros a la forma roja lábil del ácido piridinamidosulfonilbenceno-azo-acetilsalicílico, mientras que la (III) es la de la forma (I) amarilla estable de dicho ácido, que debe asignársele de acuerdo con Crossley, Northey y Hultquist y contrariamente a las conclusiones de M. A. Phillips, en virtud de las cuales habríamos adoptado la siguiente, de tipo similar a la propugnada por nosotros para los azoderivados tiazólicos estudiados:



(VI)

Quedaba, pues, planteado el problema de saber cuál de las dos

estructuras, (I) o (VI), debíamos asignar a la forma amarilla e table del ácido piridinamidosulfonilbenceno-azo-acetilsalicílico.

De la comparación de las estructuras (II) y (VI) se deduce qu en ellas el átomo de nitrógeno heterocíclico se halla enlazado l mismo que si formara parte de un anillo piperidínico, y, por l tanto, su respectivo átomo de nitrógeno amínico cuaternario, hete rocíclico o lateral, habría de funcionar en ambos casos con un ca rácter básicó similar al del átomo de nitrógeno funcional de la bases de amonio cuaternarias alifáticas. Ahora bien, teniendo en cuenta que las sales internas betaínicas de esta clase, al igual qu las sales de las bases piperidínicas, debían ejercer sobre el orga nismo animal una acción tóxica curarizante violentísima, resul taba, pues, interesante su estudio, sobre todo en relación con de terminados trabajos que veníamos efectuando en colaboración con el profesor Jiménez Vargas, en otra dirección.

Ensayadas, por lo tanto, ambas formas desmótropas comparativamente con los demás derivados azoicos sulfanilamídicos obtenidos (J. Jiménez Vargas y J. Monche Escubós (21)), no observamos una toxicidad de la forma amarilla superior a la corriente en todos ellos. En cambio, del examen de los datos experimentales correspondientes a la forma roja lábil del ácido piridinamidosulfonilbenceno-azo-acetilsalicílico resulta la misma de una toxicidad tal, que la dosis de 3,3 mgr. por kilo de peso de animal, administrada endovenosamente, es suficiente para causar la muerte unos tres minutos después de la inyección.

Los hechos expuestos por el profesor Jiménez Vargas y por nosotros en el trabajo de referencia, representan, en nuestro concepto, una confirmación experimental biológica en favor de las estructuras (I) y (II) asignadas a las dos formas desmótropas estudiadas.

El presente trabajo, desarrollado con otra orientación distinta, ha formado parte de nuestra tesis de doctorado en Química Industrial, titulada: «La síntesis del 2-sulfanilamido-4-metiltiazol en escala industrial», ya publicada (22) y apadrinada por el profesor Dr. D. Antonio Ríus y Miró, a quien deseamos expresar aquí nuestro profundo agradecimiento por su eficaz apoyo y consejos.

Instituto Español de Fisiología y Bioquímica.
Sección de Fisiología Humana de Barcelona (C. S. I. C.)

BIBLIOGRAFIA

1) EIJI OCHIAI y FUJIWO NAGASAWA: *J. Pharmac. Soc. Japan*, 59, 43-49 (1939); *Chem. Zentr.*, 112, 1805 (1941).

2) A. HANTZSCH: *Ber.*, 61, 1779 (1928).

3) BERND EISTERT: «Tautomerie und Mesomerie, Gleichgewicht und Resonanz», 105-106 (Enke, Stuttgart, 1938).

4) G. VAVÓN: «Traité de Chimie Organique» (V. Grignard), 2, fasc. 2, 905 (Masson, París, 1936).

5) CHARLES D. HURD y NORMAN KHARASCH: *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 653-658 (1946).

(6) JAMES M. SPRAGUE, L. W. KISSINGER y R. M. LINCOLN: *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 578 (1941).

(7) J. MONCHE: *Ión*, 3, 550 (1943).

(8) Dr. KERESZTY y Dr. WOLF: Patente suiza núm. 21943, clase 36, a favor de la «Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termekeck Gyara R. T.», Ujpest (Hungría), del 16 de mayo de 1942.

(9) Por ejemplo: W. J. HICKINBOTTOM: «Reactions of Organic Compounds», 263-264 (Longmans, London 1941).

10) W. J. HICKINBOTTOM: *J. Chem. Soc.*, 946 (1933).

11) M. CRAMER: «Traité de Chimie Organique» (V. Grignard), 12, 225-226 (Masson, París, 1941).

(12) Por ejemplo: N. SWARTZ (*Acta Med. Scand.*, 110, 577, 1942); «Afinidad», 23, 415 (1946).—ERIC E. A. ASKELÖF, N. SWARTZ y H. C. WILLSTAEDT: *Chemical Abstracts* (*Amer.*), 40, 3472-73 (1946).

(13) E. PFANKUCH: «Die Methoden der organischen Chemie» (Dr. J. Houben), *Vierter Band/Spezieller Teil*. 937 (Thieme, Leipzig, 1925); FLAMAND y PRAGER: *Ber.*, 38, 559 (1905).

(14) R. STOERMER: Id. íd., 425-426.

(15) ARMIN FISCHER y SCHAAR-ROSENBERG: *Ber.*, 32, 81 (1899).

(16) GRANDMOUGIN: *Ber.*, 39, 3.930 (1906).

(17) «Codex medicamentarios gallicus-Farmacopea francesa», edición oficial en lengua española, 27-28 (Oberthur, Rennes, 1939).

(18) ULLMANN: «Enciclopedia de Química Industrial», 12, 132 (Gili, Barcelona, 1934).

(19) M. L. CROSSLEY, E. H. NORTHEY y MARTIN E. HULTQUIST: *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 373 (1940).

(20) M. A. PHILLIPS: *Nature*, 148, 409 (Londres, 1941).

(21) J. JIMÉNEZ VARGAS y J. MONCHE ESCUBÓS: «Trabajos del Instituto Nacional de Ciencias Médicas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas», 3, 385-398 (1943-1944); «Medicina Clínica», 4, 23-26 (1945).

(22) J. MONCHE: «La síntesis del 2-sulfanilamido-4-metiltiazol en escala industrial». (Imprenta Moderna, Barcelona, 1947.)

5. NOTA PREVIA SOBRE LA OBTENCION DE LOS ALCALOIDES DE LA «ATROPA BELLADONA» POR ADSORCION QUIMICA (CAMBIO DE ION), *por* ALEJANDRO SANTA PAU VOTÁ y EDUARDO PRIMO YÚFERA.

Los procesos de adsorción por cambio de ión han adquirido gran importancia técnica en los últimos tiempos.

Los minerales y resinas adsorbentes químicos usados en un principio para la eliminación de los iones de las aguas naturales para su depuración, han encontrado un campo de aplicación muy extenso al ser aplicados a la eliminación de iones en líquidos de las más variadas procedencias.

Este aumento del campo de aplicación ha sido posible gracias a la aparición de resinas sintéticas y carbones sulfonados cambiadores de ión, de gran resistencia a los ácidos y bases, ya que las «zeolitas» no son estables a pH bajo.

Para la adsorción de cationes se emplean resinas fenol-formol sulfonadas o carbones sulfonados, en cuyos grupos sulfónicos se verifica la unión; para fijar los aniones se emplean resinas de tipo poliamina-formol.

Y así, por ejemplo, estas resinas han sido empleadas para la separación de aminoácidos en los hidrolizados de proteínas (1).

Otra aplicación de gran interés es la eliminación de las sustancias iónicas que impurifican disoluciones de productos orgánicos no iónicos, p. ej., azúcares. La separación de impurezas en melazas mediante este proceso aumenta la capacidad de cristalización del azúcar y ha alcanzado importancia técnica.

La obtención de ácidos orgánicos de jugos de frutos es otra importante aplicación de este proceso, y en ella venimos trabajando en el Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de Valencia desde hace algún tiempo.

En el campo de los alcaloides que ahora nos ocupa, las re-

(1) R. K. CANNAN: *J. Biol. Chem.*, 152, 401 (1944).

sinas de cambio de ión han sido utilizadas por N. Applezweig (para la recuperación de los alcaloides de las aguas madres de e tractos ácidos de corteza de quina, después que se han separa la mayor parte por precipitación alcalina, y para la purificaci de los alcaloides totales obtenidos mediante dicha precipitaci alcalina.

El autor indica que el método es aplicable a la atropina, e copolamina y morfina.

En un trabajo posterior, el mismo Applezweig, en colaboraci con Silvio E. Ronzone (2), aplican el proceso a la obtención d recta de los alcaloides de corteza de quina pobres, en un sistem ciclado de extracción ácida y adsorción de la base por paso a trave de una columna que contiene el adsorbente químico.

Nosotros hemos aplicado este proceso de adsorción por cambi de ión a la obtención directa de los alcaloides de la hoja de *Atrop Belladona.*

El esquema de las reacciones que suceden es como sigue:

$$\text{Planta*Alcaloides} + SO_4H_2*H_2O \longrightarrow \text{Planta} + SO_4H_2*\text{Alcaloides}*H_2O$$

$$SO_4H_2*\text{Alcaloides}*H_2O + \text{Resina—H} \longrightarrow SO_4H_2*H_2O + \text{Resina—H*Alcaloides}$$

$$\text{Resina—H*Alcaloides} + NaOH*H_2O \longrightarrow \text{Resina—Na} + \text{Alcaloides} + H_2O$$

El esquema de los aparatos está representado en la figura 1

Hemos empleado hojas de belladona secas y pulverizadas, co una riqueza en alcaloides del 0,7 % al 0,8 %.

En las condiciones que operamos, la extracción de éstos es su ficientemente completa. Estas condiciones son las siguientes: S emplean 500 gr. de planta y se ciclan 4 litros de ácido sulfúric N/10 durante treinta horas. El ácido, que es neutralizado parcial mente a su paso por la planta, se regenera al atravesar las colum nas y entra otra vez en el lecho de la planta.

Terminada la ciclación, la planta, después de seca, da una ri queza en alcaloides que oscila entre el 0,02 y el 0,04 %, que repre senta una eficacia en la extracción del 95-97,5 %.

La capacidad de este adsorbente para fijar los alcaloides de l belladona, en determinadas condiciones, ha sido medida pasand

(1) N. Applezweig: *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1.990 (1944).
(2) N. Applezweig y Silvio E. Ronzone: *Ind. Eg. Chem.*, 38, 576 (1946)

través de una torre con una cantidad conocida de resina (80 gr.), la disolución de atropina en ácido sulfúrico 0,1 N, que contiene 1 gr. de alcaloide en 1,5 litros de ácido.

Cuando se han adsorbido 12,89 gr. de alcaloide, el líquido que se de la torre comienza a dar, débilmente, reacción de alcaloides con el reactivo de Mayer.

Cuando se han adsorbido 14,5 gr., el líquido efluyente contiene alcaloides en una concentración de un 25 % de la correspondiente al líquido que entra en la torre.

Esto equivale a una capacidad de fijación de 0,16 gr. de atropina por gramo de carbón sulfonado en las condiciones del expe-

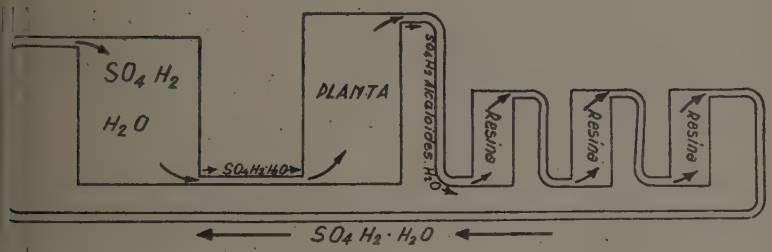


Figura 1

mento antes de que la columna deje pasar cantidad alguna de alcaloides.

Recuperación del alcaloide.—Para estudiar en qué condiciones y hasta qué punto el carbón sulfonado es capaz de ceder la atropina retenida, hemos realizado la recuperación en una columna de Zeo-Karb, cuya cantidad de alcaloide adsorbido nos era conocida.

Las fases de la recuperación son:

a) Lavado del ácido residual con agua destilada.

b) Desplazamiento del alcaloide del carbón sulfonado, mediante NaOH.

c) Lavado con agua destilada, rápidamente, para eliminar el exceso de NaOH y las impurezas solubles.

d) Disolución del alcaloide liberado por paso de alcohol de 96°.

e) Eliminación del alcohol por destilación al vacío.

f) Disolución del residuo en ácido sulfúrico 0,5 N.

g) Filtración y lavado de la parte no disuelta con SO_4H_2 N/

h) Alcalinización con amoníaco y extracción con cloroform

i) Lavado de los líquidos clorofórmicos con agua destilad

j) Extracción con cloroformo del agua de lavado anterior, qu lleva una pequeña cantidad de alcaloides, y reunión de este cl roformo con los anteriores, y secado con sulfato sódico.

k) Destilación del cloroformo. El residuo se abandona un noche, con lo que cristalizan bellamente los alcaloides. Se desecat al vacío y se pesan.

Para el desplazamiento del alcaloide (apartado *b*)) hemos usado diferentes concentraciones de NaOH.

Con NaOH N/2 hemos obtenidos bajos rendimientos, mientras que con NaOH N, la recuperación es eficaz.

También es eficiente un desplazamiento con NaOH N/2 y ciclación con NaOH alcohólica N/10.

En un tratamiento de un carbón sulfonado que había adsorbido 0,18 gr. de atropina, realizando la operación del apartado *b*), con 7,5 cc. de NaOH N, y la operación del apartado *d*), con 7,5 cc. de alcohol de 96°, se han recuperado 0,146 gr. de alcaloide puro. Referidos todos los datos a 1 gr. de carbón sulfonado.

Esto representa una eficacia en la recuperación de un 81 %.

Obtención de los alcaloides partiendo de polvo de hojas de "Atropa Belladona".—Influencia de la concentración del ácido que se cicla.

El líquido ácido extrae de la planta productos que no son fijados por la resina y que precipitan en las columnas, dificultando la circulación a través de las mismas. Estos precipitados son más abundantes cuando el ácido es más diluído.

Además, la acidez que pierde la solución ácida al atravesar el lecho de la planta sólo se repone en parte cuando atraviesa el lecho de carbón sulfonado y los alcaloides son adsorbidos químicamente.

La otra parte de la acidez debe perderse, neutralizando en la planta sustancias no alcaloides.

Una concentración de ácido igual a N/10 nos ha dado buen resultado, mientras que concentraciones N/25 y N/50 han dado

cipitados que, obturando las torres, han dificultado en gran ma- a la circulación de los líquidos.

Las variaciones que se observan en la acidez a la salida de la nta y de las torres a lo largo de una ciclación van descritas más elante con datos experimentales.

Rendimientos obtenidos.—En las primeras ciclaciones realiza- s obtuvimos bajos rendimientos, y luego, a medida que fuimos rfeccionando la técnica de la ciclación y de la recuperación, los ndimientos fueron aumentando hasta llegar a obtener 2,86 gr. de aloides puros de 500 gr. de polvo de hojas de belladona, que ntenían, según los datos del análisis, 3,5 gr. de alcaloides cal- lados en hiosciamina. Esto representa un rendimiento del 82 %.

Pureza de los alcaloides obtenidos.—Los alcaloides que se ob- nen directamente, siguiendo las operaciones descritas, son prác- amente una mezcla de atropina e hiosciamina. La posible pre- ncia de muy pequeñas cantidades de otros alcaloides está pen- ente de estudio.

En todas las operaciones realizadas, el punto de fusión del al- loide obtenido está muy bien definido y siempre comprendido tre 107 y 108°.

Dada la pureza de la sustancia y como prácticamente no hay n ella ningún producto básico de peso molecular distinto a la atro- ina, hemos ensayado la determinación de su contenido en alca- oide, por una sencilla acidimetría. Esto, si bien en el caso de dar n número bajo representaría un dato de escaso valor, sí lo ten- ría, en cambio, si el resultado coincidiera con el del alcaloide uro.

En todos los casos, los resultados obtenidos dan un contenido omprendido entre 99,6 y 99,7 % de atropina-hiosciamina.

La proporción en que están ambos alcaloides, determinada por olarimetría, nos ocupa actualmente.

Datos experimentales

Análisis del polvo de hojas de belladona.

El método de valoración difiere según los autores y Farmacopeas. Hemos studiado sus puntos más discutidos para elegir el modo más conveniente de perar.

El tiempo de extracción es importante. La P. H. V. macera con alcohol d rante dos horas.

Según San Martín Casamada (1), el tiempo de maceración debe ser cuatro a cinco horas, y así opina también Padilla Vicioso (2).

Según la F. E. U., debe macerarse durante una noche.

Nosotros, teniendo en cuenta que una larga maceración alcalina puede pr ducir hidrólisis, vigilamos el fin de la percolación, investigando alcaloides co el reactivo Mayer en unas gotas de líquido y seguimos el camino de Allport (3 con lo que la extracción dura unas tres horas.

El desplazamiento de los alcaloides lo hacemos con amoníaco y su elimi nación final la hacemos en baño maría, añadiendo y evaporando tres vece 5 cc. de cloroformo.

La valoración es a retroceso, empleando rojo de metilo como indicador.

Los resultados de algunas de las muestras que más hemos empleado son los siguientes:

Muestras	Gramos de muestra	$SO_4H_2N/50$ consumido	Alcaloides expresados en hiosciamina, gramo	Porcentaje
A-1	10	14,16	0,0819	0,82
A-2	10	14,72	0,0851	0,85
B-1	10	12,8	0,0740	0,74
B-2	10	12,4	0,0717	0,71

Determinación del límite de saturación del carbón sulfonado.

El aparato empleado se comprende viendo la figura 2. El frasco F sirve para tomar muestras, para lo cual basta cerrar la llave 2 y abrir las 1 y 3. Se trata de un frasquito y tapón de caucho de los que vienen como envase de penicilina.

En la probeta se colocaron 1,5 litros de ácido sulfúrico N/10, y en ellos se disolvieron 14,86 gr. de atropina pura.

En la torre, 80 gr. de carbón sulfonado, con un volumen de 150 cc. y una altura de 11,5 cm. La velocidad de paso es de 5 cc. por minuto.

Se van tomando muestras del líquido que sale de la torre y ensayando alcaloides con el reactivo de Mayer.

Cuando han pasado 1.320 cc., aparece por primera vez reacción positiva de alcaloides.

En este momento se han adsorbido 12,8 gr. de atropina.

10 cc. de cada muestra se alcalinizan con amoníaco concentrado y se extraen con cinco porciones sucesivas de cloroformo (10, 10, 5, 5, 5). Se destila el cloroformo. Se elimina el amoníaco como se describió anteriormente; se añaden unos centímetros cúbicos de éter y 10 cc. de ácido sulfúrico N/50, y se valora a retroceso con NaOH N/50 (rojo de metilo).

(1) *Ann. Inst. J. C. Mutis*, 3, 44 (1943).
(2) *Galénica Acta*, I, 187 (1948).
(3) N. L. ALLPORT. «The Chemistry and Pharmacy of Vegetable Drugs». 1.ª ed. Londres, pág. 29 (1943).

Los resultados obtenidos están en la tabla siguiente:

Muestra	SO_4H_2 N/50	Valoración a retroceso NaOH N/50	Diferencia	Atropina gramos en 10 c. c.	Porcentaje respecto a la Sol. primitiva
I	21	3,8	17,2	0,099	100
I	10	9,8	0,2	0,001	1,16
I	10	9,65	0,35	0,002	2,03
V	10	8,9	1,1	0,006	6,36
V	10	5,82	4,18	0,024	24,18

La muestra I es de la solución preparada, antes de pasar por la torre. La tidad de atropina dada por el análisis (0,99 %) coincide con la calculada

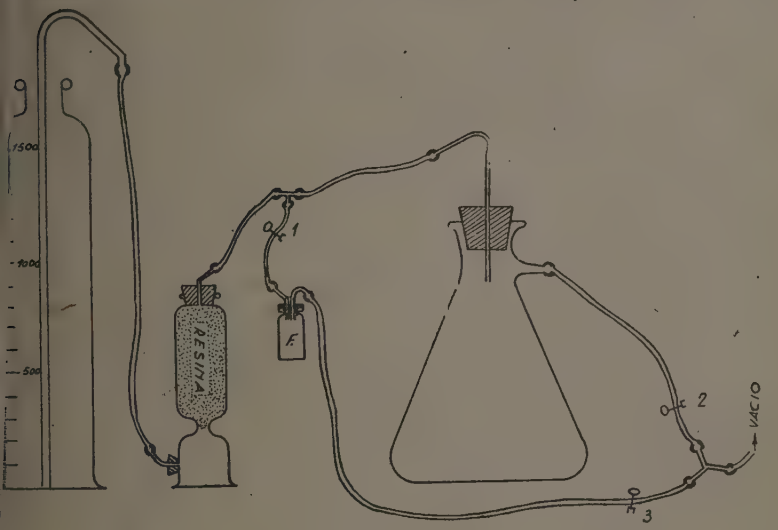


Figura 2

gún la cantidad de atropina que se disolvió (14,8 gr. en 1.500 cc.), lo que da alor al método.

La muestra II está tomada después de pasados 1.320 cc.
La muestra III, después de pasados 1.400 cc.
La muestra IV, después de pasados 1.450 cc.
La muestra V, después de pasados 1.500 cc

El total de alcaloides que atravesaron la torre sin fijarse se ha calculado or valoración del líquido final, recogido a partir de la muestra II, y añadiéndole lo que corresponde a las muestras tomadas, sumando en conjunto 0,28 gramos de atropina.

Por lo tanto, los 80 gr. de carbón sulfonado han adsorbido 14,52 gr. de alcaloide.

Grado de recuperación del alcaloide adsorbido.—La recuperación se realiza pasando 600 cc. de NaOH normal, a una velocidad de 5 cc. por minuto, y después de un lavado rápido con agua destilada, se pasan 600 cc. de alcohol a

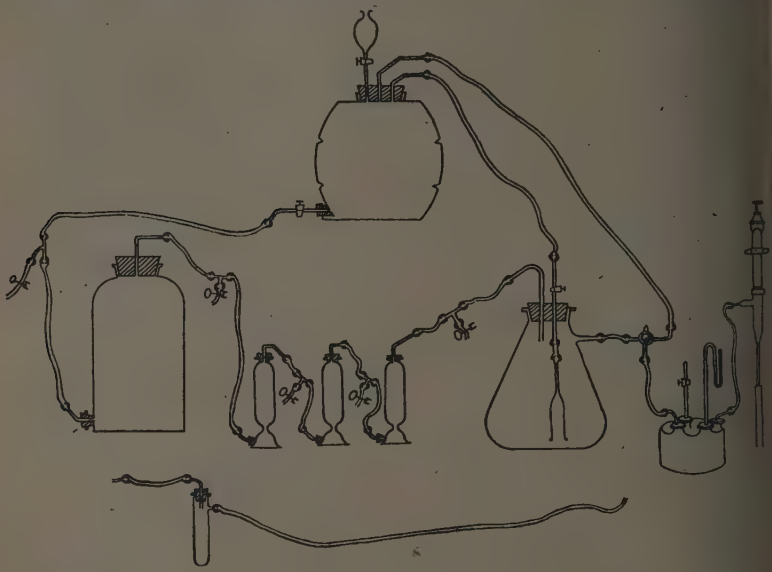


Figura 3

96°. Operando como se indica anteriormente, se obtienen 11,5 gr. de alcaloide puro.

En la zona de extracción y en el agua de lavado, el Mayer dió reacción positiva.

Practicada una determinación cuantitativa, dió un total de 0,4 gr. de alcaloide arrastrado por estos líquidos.

Operaciones con polvo de hojas de belladona

Describimos a continuación un ciclo típico.

Empleamos el aparato de la figura 3.

La toma de muestras se realiza por los tubos laterales y el dispositivo que aparece en la figura.

Ciclación A.—750 gr. de planta, mezclados con arena sílica para facilitar el paso del líquido.

La resina se lleva a la forma ácida, con ácido sulfúrico N/12, lavando a continuación con agua destilada.

Ciclación con 5 litros de ácido sulfúrico N/10, a velocidad de 5 cc. por minuto.

Pocos minutos después de comenzada la ciclación, la acidez del líquido es como sigue:

Muestra procedente de	C. c. de muestra	Reacción de alcaloides	C. c. de NaOH N/10 consumidos
Entrada de planta	5	—	5
Salida de planta	5	positiva	1,6
Salida de torre I	5	negativa	6,6
Salida de torre II	5	negativa	8,6

El exceso de acidez, después de las torres I y II, es debido al ácido adsorbido por las torres, procedente de la preparación de la resina, a su forma ácida. Una hora después de comenzada la ciclación, y entrando todavía en la planta ácido nuevo, la acidez es como sigue:

Muestra procedente de	C. c. de muestra	Reacción de alcaloides	C. c. de NaOH N/10 consumidos
Salida de planta	5	positiva	1,75
Salida de torre I	5	negativa	2,25
Salida de torre II	5	negativa	2,50
Salida de torre III	5	negativa	2,50

Se observa que la acidez perdida por el líquido al paso por la planta no es repuesta totalmente al paso por el adsorbente, y como a la salida de éste no quedan alcaloides, hemos de suponer que otras sustancias de la planta neutralizan parte del ácido.

Por esto, cantidades muy bajas de ácido, que estequiométricamente son suficientes, dan malos resultados en la ciclación.

Terminada la primera pasada, el ácido queda 0,08 normal.

En la segunda pasada, la acidez es como sigue:

Muestra procedente de	C. c. de muestra	Reacción de alcaloides	C. c. de NaOH N/10 consumidos
Salida de planta	5	positiva débil	3,75
Salida de torre I	5	positiva muy débil	3,75
Salida de torre II	5	negativa	4,25
Salida de torre III	5	negativa	4,25

Se ve que en las condiciones de acidez y concentración de alcaloides con que sale el líquido de la planta, la primera torre se deja atravesar por aquéllos mucho antes de lo que era de esperar, según los datos que da la saturación estudiada con atropina pura.

Continuando estas determinaciones, se observa que al final de esta se pasada, prácticamente no se extraen alcaloides de la planta. La acidez es sigue:

Muestra procedente de	C. c. de muestra	Reacción de alcaloides	C. c. de N/10 consumi
Salida de planta	5	apenas perceptible	3,8
Salida de torre I	5	negativa	3,8
Salida de torre II	5	negativa	3,8
Salida de torre III	5	negativa	4,2

Valoración del alcaloide residual en la planta extraída.—10 gr. de pl seca contienen 0,0049 gr. de alcaloides (como atropina o hiosciamina), e valente al 0,49 por 1.000

Recuperación del alcaloide.—Se opera como se describió anteriormente. sosa y el agua de lavado salen muy coloreados.

Los rendimientos obtenidos llegan al 82 %.

Pureza de los alcaloides obtenidos

Se determina por disolución de una muestra pesada, en ácido sulfúrico N y valoración a retroceso con NaOH N/50, utilizando como indicador rojo metilo.

Muestras	Peso de la muestra gramos	C. c. de SO_4H_2 N/50 consumidos	Alcaloides hallados gramos	Riquez por cie
I	0,0356	6,15	0,0355	99,9
II	0,0442	7,6	0,0439	99,4

Damos las gracias a la Sección de Plásticos del Patronato «Juan de Cierva», que nos ha enviado muestras de resinas cambiadoras de ión, pr radas en sus laboratorios.

Del mismo modo manifestamos nuestro agradecimiento al profesor do don José M.ª Viguera, que continuamente nos presta su aliento y apoyo.

Laboratorio de Química Orgánica de l
Facultad de Ciencias de Valencia.

Valencia, abril de 1948.

53. QUIMICA DEL LATEX DE LA «EUPHORBIA ECHINUS»,

por A. SANTOS RUIZ *y* M. ROTLLANT DE FRANCH

SUMMARY

The authors undertake a chemo-analitical study of the latex of the euphorbia echinus.

Its principal constants and characteristics are determined: dry residue, mineral fraction, proteids, sugars, coagulum, serum, etc., as also those fractions obtained by dialisis.

78,4 % of pure caoutchouc was found in the coagulum extracted with acetone, which corresponds to 2,67 % of caoutchouc in the latex. The resin content of the coagulum may reach up to 84,22 %, corresponding to 18,76 % of the latex.

Various substances contained in the nonsapinifiable fraction of the resins have been separated off through crystallisation with methanol as a solvent. This nonsaponifiable fraction contains up to 23,3 % of substances which may be precipitated with digitonin.

Las euphorbiáceas no se distinguen precisamente por contener las esterinas más conocidas y perfectamente identificadas, sino que más bien poseen *esteroides*, es decir, sustancias más o menos afines a las clásicas esterinas que proceden de condensaciones de polienos de origen isoprénico. Alguna de ellas, sin embargo, se halla muy difundida.

Las mejor conocidas son las siguientes:

1.—L3 EUPHORBONA

Es la más común a todas las euphorbiáceas, pues se encuentra en la mayoría de las euphorbias estudiadas. La euphorbona cristaliza bien por largo reposo de su solución en acetato de etilo. Sus constantes descritas son:

P. F.: 115-116°. Fórmula: $C_{30}H_{48}O$.

2.—LUPEOL

Esta sustancia está bastante difundida en el reino vegetal, pues se halla presente en muy variadas familias vegetales. Entre las euphorbiáceas se ha identificado en la *Phyllanthus distichus*. Las constantes de esta sustancia son:

F. F.: 215°. Fórmula: $C_{31}H_{50}O$. $[\alpha]=27,2°$ en cloroformo. Acetato P. F.: 212-213°. Benzoato P. F.: 265-266°.

E. Geniculata (S. de América).—Contiene euforbona y caucho.

3.—β-Amirina

Sustancia también muy difundida, se encuentra muy especialmente en casi todas las euphorbias de látex ricos en caucho. Sus constantes físico-químicas son:

P. F.: 193-194° ó 197-197,5°. Fórmula: $C_3OH_{50}O$. $[\alpha]=88,43$ en $CHCl_3$.

Acetato P. F.: 230-231° ó 240-241°. Benzoato P. F.: 230°.

4.—Cluytiasterina

Se ha identificado en la *Cluytia similis*. Las características descritas son:

P. F.: 159° Fórmula: $C_{27}H_{44}O+H_2O$.

$[\alpha]=-52,68$. Acetato P. F.: 139°.

5.—Euphosterol

Se describe una esterina de este nombre en la *Euphorbia pilulifera*. Esta planta contiene también un esterin-glucósido denominado Phitosterolina.

6.—Esteroide de la «Euphorbia lathiris»

Recientemente (27) se describe en esta euphorbiácea un esteroide con las características:

P. F.: 199,3-199,7°. Fórmula: $C_{28}H_{35}O_7$ ó $C_{29}H_{37}O_7$.

En cambio, no parece haberse identificado sustancias tales como: sitosterina, dihidrositosterina, estigmasterina, brasicasterina.

La composición de los látex de las euphorbias ha sido objeto de diferentes trabajos, y a continuación describimos los mejores estudiados.

E. Canariensis (Canarias).—Sus resinas son ricas en euphorbona y sustancias semejantes al caucho (16).

E. Resinifera (Marruecos).—Algunas especies de estas euphorbias alcanzan el 25 % de caucho (31). La fracción esterínica está integrada por: Euforbona, $C_{27}H_{44}O$, 22 %; Vitorbol, $C_{27}H_{43}O$; Novorbol, $C_{21}H_{41}OH$, y Suforbol, $C_{26}H_{46}OH$. El contenido de resinas de látex alcanza el 38 %.

E. Antisyphilitica (Méjico).—Su látex proporciona la cera de candelilla, que es una mezcla de ácidos grasos, ésteres y glicéridos e hidrocarburos (el 54,3 %). Las reacciones de esterinas demuestran que contienen sustancias sesquiepénicas (9).

E. Dendroides (Cerdeña).—El látex de esta euphorbia es ácido y su composición es: agua, 73,25 %; resinas, 26,75 %; cenizas, 1,35 %; euforbios, 1,25 %; el resto son venenos y otros (7).

E. Characias (Cerdeña).—La composición de su látex es: agua, 73 %; resinas, 22 % cenizas, 5,77 % euforbona, 1,25 % contiene además tóxicos (7).

E. Pinea (Cerdeña).—Látex muy parecido al anterior. Agua, 73 %; resinas, 24,87 % cenizas, 7,1 %; euforbona, 1,25 %. También contiene sustancias venenosas (7).

E. Wullfenii (Dalmacia).—Su látex contiene 0,5 % de caucho.

E. Gregaria (SE. de Africa).—Su látex está desprovisto de caucho.

E. Lathyris (S. de Europa, China y América).—Su látex contiene gomas, almidón, resinas, caucho, euforbona y un esteroide $C_{28}H_{35}O_7$ ó $C_{29}H_{37}O_7$, recientemente identificado. Contiene además oxidasas.

E. Palustris (Europa).—Contiene su látex fermentos proteolíticos, peroxidasa. Las resinas contienen 15 % de Dal-euforbona, de fórmula $C_{38}H_{62}O_2$?

E. Cyparissias (Europa).—La composición del látex está integrada por: agua, 72 %; resina, 15,7 %; caucho, 2,73 % azúcares, 1 %; aldehidos, 0,14 %; cenizas, 0,98 %; euforbona. En la piel de la planta se encuentra colina y algo de caucho.

E. Maculata (N. de América).—Contiene resinas y caucho y una sustancia narcótica.

E. Helioscopica (Europa).—Contiene: agua, 79,76 %; resinas, caucho y 5,24 % de malonato cálcico.

E. Cattimandoo (O. India).—El coágulo de su látex está for-

mado por: 35 % de euforbona; resinas, 41,1 %; caucho, 1,5 %; ácido málico, 1,15 %; goma, 7,6 %; sales precipitables por alcohol, 7,6 %, y 12,15 % de sales no precipitables por alcohol.

E. Eremocaurpus (California, Méjico).—Contiene euforbona.

E. Heterophilia (Brasil).—Su látex contiene álcalis. En sus hojas contiene una sustancia roja, Porcetina.

E. Pumifolia (S. de América).—Contiene caucho, resinas, sustancias amargas y otros.

E. Peplus (Europa y N. de Africa).—Contiene algo de caucho.

E. Tirucalli (Zanzíbar, cultivo).—Contiene euforbona y una sustancia semejante a la gutapercha, con: 20 % de resinas y 4 % de cenizas.

E. Platyphyllos (E. y N. de Africa).—En su composición entran: 77,2 % de agua, 8 % de resinas y 0,73 % de caucho.

E. Candelabrum (Africa tropical).—Tiene un 57,8 % de resinas y una sustancia desconocida de p. f. 155-156°.

E. Elastica (Madagascar).—Produce caucho bueno y puro. Una libra de látex produce 320 grs. de caucho de composición: caucho puro, 89 %; resinas, 9,5 %; cenizas, 1 %.

E. Pululifera (Islas Fidschi).—Contiene una sustancia $C_{28}H_{18}O_{15}$. Una esterina p. f. 132°, y eufosterol, $C_{25}H_{39}OH$; p. f., 274°.

E. Abysinica (O. de Africa).—En su composición entran 16,76 % de gomas, y euforboresinas con euforbona de p. f. 114°.

E. Austriaca.—Su látex posee resinas, caucho, ácidos resínicos y euforbona.

E. Esula (Europa).—Agua, 83,9 %; cenizas, 2,63 %; muchas resinas y algo de caucho.

E. Lactiflua (Chile).—Su látex está integrado por: agua, 70,8 %; resinas, 28-30 %; caucho, 3,88 %.

E. Mirsinites.—Contiene euforbona.

E. Chacarias, E. Pirahazo, E. Instisy.—Todas contienen caucho en más o menos cantidad.

E. de especie desconocida (S. de Africa).—Contiene 25 % de agua, 70 % de resinas y 5,5 % de caucho puro. Las esterinas de esta euforbia están formadas por una fitosterina $C_{30}H_{50}O \cdot 2H_2O$, punto

[illegible] y una sustancia [illegible] igual a la [illegible] [illegible]. Contiene además [illegible] y [illegible]

[illegible] [illegible] procedente de nuestra [illegible] de [illegible]. Los [illegible] se incluyen en la parte experimental.

PARTE EXPERIMENTAL

I.—DATOS BOTÁNICOS

[illegible]

II.—ESTUDIO DEL LÁTEX

[illegible]

[illegible] pH = [illegible]

[illegible] peso específico del látex a [illegible] [illegible]

[illegible]

[illegible] 5 cc. de agua y se añaden 5 cc. de agua [illegible]

Practicada la reacción de la forma descrita, obtenemos un resultado positivo. Es conveniente no añadir un exceso de agua oxigenada, pues puede provocar la coagulación del látex e inhibir la marcha de la reacción.

e) *Residuo seco y cenizas.*—Seguidamente se determinó el residuo seco a 120°. La suma de las partes sólidas no volátiles arroja una cifra media de 27,3 %.

Incinerado el residuo seco, se determinaron las cenizas. Se halló la cifra media de 5,25 % de residuo seco, lo que representa el 0,391 % del látex.

f) *Diálisis del látex.*—Se practicó la diálisis trabajando con 100 cc. de látex y un dializador con ultra-filtro de pergamino. El látex se diluyó repetidas veces, hasta comprobar la ausencia del residuo en la fracción dializada. Se reunieron en total 500 cc. de fracción indializada, líquido de aspecto lechoso, semejante al látex, y 1.000 cc. de fracción dializada de aspecto de solución salina y desprovista casi de albúminas solubles.

Determinado el residuo seco y las cenizas de cada una de las fracciones de la diálisis, obtenemos los siguientes valores, que comparamos con las cifras del látex:

	Látex	Dializable	Indializable	Error
Residuo seco	27,3 %	6,60 %	20,33 %	—0,37 %
Cenizas	0,391 %	0,380 %	0,029 %	—0,018 %

Lo cual significa que el 24,16 % de las partes sólidas no volátiles del látex y el 97 % de las cenizas son dializables. Se observa claramente qué la porción mineral está en el látex en forma de sales inorgánicas, ya que es dializable casi en su totalidad.

g) *Contenido en proteidos.*—Tanto en el látex como en las dos fracciones producto de la diálisis fué determinado el contenido en proteidos mediante la valoración del N por el método de Kjeldahl. Empleamos un aparato que tiene como ventaja el que permite hacer varias determinaciones sucesivas en muy poco tiempo gracias al dispositivo de vaciado y lavado automático, eliminándose la posibilidad de pérdidas de amoníaco. El catalizador empleado fué una mezcla de sulfato potásico y selenio en la proporción de 7 : 1.

Las cifras obtenidas vienen consignadas a continuación; hemos utilizado como factor de conversión del valor de N en proteidos, 6,25, sin tener en cuenta la observación de Spence y Kratz, que proponen el empleo del factor 10, por considerar que las proteínas de látex no son proteínas vegetales, sino gluco-proteidos.

	Látex	Dializable	Indializable
Contenido % de proteidos	1,468 %	0,0 %	1,468 %

3.—Coagulación del látex

Ensayamos distintos coagulantes del látex: acetona, acético y ácidos minerales, y observamos que la coagulación ácida es mucho más lenta que la de la acetona; sin embargo, la falta de este disolvente nos obliga a emplear los ácidos, decidiéndonos por el acético, para evitar reacciones secundarias hidrolíticas que pudiesen alterar los componentes, cuyo estudio tratamos de realizar.

350 gr. de látex en 50 cc. de agua fueron tratados con 100 cc. de ácido acético al 5 % y calentados a baño maría. Después de dejar reposar durante veinticuatro horas, se añadieron 100 cc. más de ácido acético al 5 %, se volvió a calentar y se dejó reposar. Al cabo de veinticuatro horas, se filtró a la trompa por filtro de tela y se añadieron en porciones sucesivas 200 cc de acético al 2 % para suplir las pérdidas por evaporación sufridas durante la filtración, y para el lavado del coágulo. Se obtuvieron 78 gr. de coágulo seco y 605 cc. de suero diluído, que no coagulaba por ebullición prolongada con acético de mayor concentración. El contenido de partes coagulables de látex es, por lo tanto, del 22,28 % y está formado por un sólido ligeramente amarillento.

4.—Estudio del suero

a) *Constantes generales.*—El suero contiene 8,49 % de residuo seco y 1,95 % de cenizas. Su contenido en nitrógeno es de 0,043 %. Es decir, el 18,3 % del nitrógeno del látex, lo cual hace suponer que se trate de globulinas vegetales que se caracterizan por la dificultad que presentan a la coagulación.

Es un líquido de color ligeramente pardo-amarillento y algo opalescente. Al cabo de mucho tiempo, se convierte en un líquido transparente, depositándose un ligero poso. Es débilmente reductor del líquido de Fehling y precipita algo con solución de sulfato cúprico, lo que indica la presencia de azúcares no-reductores.

b) *Separación de azúcares.*—Para separar los azúcares, 300 cc. de suero fueron evaporados a sequedad, y el residuo secado al vacío arrojó un peso de 7,23 gr. Este residuo fué extraído largamente con alcohol caliente en un Kumagawa, y el alcohol evaporado a sequedad. Se obtuvieron 10,85 gr. de sustancia insoluble en alcohol y 2,35 gr. de partes solubles en dicho disolvente, que es donde deben encontrarse los azúcares.

La parte soluble en alcohol fué disuelta con agua, y la solución concentrada forma un jarabe que no conseguimos cristalizar. Nuevamente disuelto en agua y hervido con carbón animal, obtenemos una solución viscosa incolora de la que tampoco podemos obtener una cristalización.

Intentamos una vez más aislar los azúcares disolviendo el jarabe en alcohol y precipitando con éter etílico; se obtiene así una masa pulverulenta con la que es imposible efectuar ningún análisis específico. Puestos de nuevo en solución acuosa, observamos que no reducen el Fehling, pero que precipitan con las sales de cobre, lo cual nos induce a pensar que se trata de azúcares derivados de la inosita: quebrachita, dambonita, etc., y no ella misma, ya que practicada la reacción de la inosita evaporando hasta sequedad a baño maría

con unas gotas de nítrico concentrado, añadiendo unas gotas de amoníac luego otra de solución de cloruro cálcico al 5 %, da una coloración nara que se intensifica algo al añadir el cloruro cálcico (la inosita da coloración ro

5.—Estudio del coágulo

El coágulo es la parte que más nos interesa del látex, ya que en él est contenidas las esterinas objeto de nuestro estudio. Determinamos en prim lugar la cantidad de resinas por extracción prolongada en acetona con el ap rato de Kumagawa.

76 gr. de coágulo dan un residuo insoluble en acetona de 12 gr. de pe lo que supone el 15,78 % de partes insolubles.

a) *Valoración del caucho.*—En el caucho, insoluble en acetona, determin mos el caucho puro por el método del nitrosito de Harries, que utiliza la i solubilidad de los nitrositos de caucho con éter etílico. Procedimos de la m nera siguiente:

Un gramo de caucho extraído por acetona se trituró finamente y se tra en un vaso de precipitados con 75 cc. de benzol frío hasta que se produjo hinuhamiento del caucho, añadiendo el benzol que se pierde por evaporació Tan pronto como se verificó la disolución (para lo cual bastan pocas horas mayor parte de las veces), se pasó una corriente de gas nitroso (de HNO_3 $d=1,$ y As_2O_3) desecado por P_2O_5, hasta coloración verde oscura. Durante esta op ración se removió a menudo y se aplastaron los grumos gruesos. Se dejó r posar seguidamente y se decantó la solución clara sobre un crisol de Gooch El nitrosito se lavó bien con benzol nuevo, dos o tres veces; se añadiero 75 cc. de benzol y se nitrosó otra vez. Terminada la segunda nitrosación s separó el tubo de introducción del aparato y se dejó reposar durante veinti cuatro horas. Después de este tiempo se decantó la solución verde y clar sobre el crisol de Gooch, y con benzol nuevo se lavó bien hasta que el disol vente resultó incoloro. Entonces se coloçó el nitrosito en el crisol y se lav con éter absoluto hasta que se convirtió en una masa finamente pulverulenta Crisol, vaso de precipitados y tubo de introducción se colocaron media hor en un desecador y luego en estufa de 80° hasta peso constante. Después de l pesada se calentaron 50 cc. de acetona en el vaso de precipitados, con el tub de introducción, y se vertieron en el crisol para disolver el nitrosito; se lav con acetona y se pesaron de nuevo, vaso tubo y crisol. La diferencia de pes da el del nitrosito recogido. El resultado, multiplicado por 0,47, nos dió l cantidad de caucho puro.

Operando cuidadosamente se obtienen resultados bastante coincidentes. Deb procurarse, sin embargo, que el tubo de introducción tenga un orificio de sa lida de 10 a 15 mm., pues de lo contrario se obtura muy fácilmente. La ma nera más cómoda de obtener la corriente de vapores nitrosos es dejar gotea ácido nítrico, sobre anhídrido arsenioso, que se calienta suavemente sobre bañ de arena, mucho más recomendable que el de maría, que humedece mucho e aparato.

Operando en la forma descrita obtenemos en el coágulo extraído por ace tona un valor de 78,4 % de caucho. Referido a coágulo, corresponde a u

2) %, y a látex, 2,67 %. Este bajo contenido en caucho explica la fluidez del
ex y el que se mantenga tanto tiempo sin coagularse.

Fué determinado asimismo el contenido en nitrógeno de la porción insolu-
l en acetona del coágulo; la cifra hallada es de 9,225 %, es decir, casi la
alidad del N del látex; corresponde, por lo tanto, a un contenido en protei-
a de 1,407 %.

b) *Estudio de las resinas.*—Por evaporación de la solución acetónica y eli-
nación del disolvente a vacío obtenemos un residuo de 64 gr.; las resinas,
r lo tanto, forman el 84,22 % del coágulo y el 18,76 % de látex. Es co-
ante en las euforbiáceas encontrar tan alto contenido en resinas.

Dichas resinas forman un sólido amarillento, desprovisto de N, que da po-
iva la reacción de Salkowski; la de Liebermann da una solución parda por
reacción y con fluorescencia verde por reflexión.

Para saponificar las resinas, 52,9 gr. fueron hervidos con 300 cc. de potasa
cohólica N/2 durante dos horas, y seguidamente diluído el líquido resul-
ante con 500 cc. de agua. La solución fué extraída cuatro veces con éter etí-
ico (500 cc. de étei cada vez), y la solución etérea lavada dos veces con 300 cc.
e agua salada, para evitar la emulsión. Durante estas operaciones se ha ob-
ervado que la adición de la potasa alcohólica produce una coloración pardo-
iza que con la ebullición aumenta de tono, hasta convertirse en un color
angre intensísimo, terminando en una solución de aspecto de vino de Má-
aga. Al diluir el producto de la saponificación en agua se forma un precipi-
ado blanco naranja, que desaparece con la saturación de éter. La última frac-
ión etérea está ya desprovista de color.

La solución etérea fué secada con sulfato sódico anhidro, y una vez fil-
rada, evaporada por destilación, y el residuo secado a vacío. Se obtuvieron
4 gr. de insaponificable de un color amarillo claro.

c) *Precipitación por digitonina.*—En el insaponificable fueron determinadas
as sustancias de tipo esteroide por el método de Windaus. Se pesó una can-
idad de residuo insaponificable (aproximadamente 0,1 gr.) y se disolvió en
5 cc. de alcohol absoluto; se precipitó luego con 25 cc. de solución alcohó-
ica de digitonina, conteniendo 0,25 gr.; se dejó reposar durante la noche,
l filtró, se secó y se pesó. Un gramo del digitónico corresponde a 0,248 de
igosterina; generalmente se usa el factor 0,25.

Empleando el procedimiento descrito encontramos en el insaponificable de
resina un 20,3 % de sustancias precipitables por digitonina.

6.—Separación de sustancias del insaponificable.

a) *Operaciones preliminares.*—40 gr. de insaponificable de las resinas se
isolvieron en un litro de alcohol metílico a ebullición, y la solución se dejó
eposar durante cuarenta y ocho horas en la nevera. Transcurrido este tiempo,
e filtraron los cristales formados, se lavaron dos veces con metílico y se se-
aron a la trompa y luego al aire. Se obtuvo una masa blanca, cristalina, de
8,2 gr. de peso, con un p. f. poco definido entre 126-133°, con enturbiamiento.
Por reposo más prolongado en la nevera de las aguas madres se separó una
egunda fracción de p. f. 133°, y aún una tercera (después de varios días de
eposo) de p. f. 122-127°.

b) *Alcohol de p. f.* 142-143°.—1) *Obtención.*—La obtención de una sustancia pura a partir de la primera fracción resulta una labor muy delicada. En efecto: los 18,2 gr. de producto de p. f. 126-133° (masa turbia) fueron tratados con 300 cc. de alcohol, y por cristalización fraccionada se obtuvieron siete fracciones, que designaremos por las letras A a G, y cuyos puntos de fusión eran los siguientes: A, 104-125°; B, 129-130°; C, 140-142°; D, 126-131°; E, 139°; F, 137-138,5°, y G, 126-130°. La fracción G fué obtenida al concentrar mucho las aguas madres de cristalización F. Practicada la reacción de Liebermann, con las distintas fracciones, se observa en todas ellas un color amarillo que pasa a naranja; luego, a pardo, con fluorescencia verde, separándose finalmente, después de algunos días, en dos capas, una inferior, parda, y otra superior, verde clara. Esta reacción la presentan más intensa las fracciones B, C, D y E, lo que hace pensar, por lo tanto, que existe una sustancia de p. f. $>$ 142°, que es probablemente la responsable de este comportamiento.

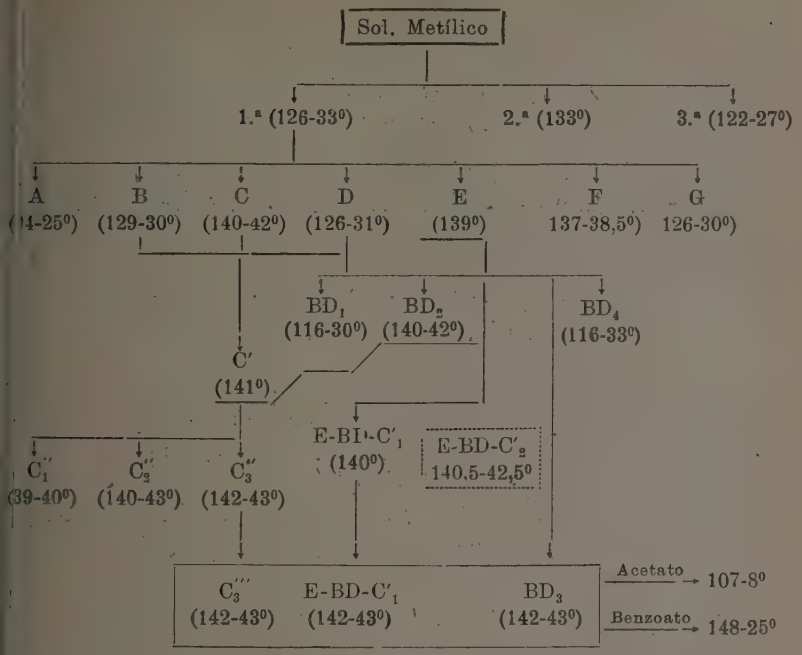
La reacción de Salkowsky acusa un color pardo-rojizo, tiñéndose la capa clorofórmica mucho más cuanto más bajo es el punto de fusión de la fracción. Debe haber, por lo tanto, otra sustancia de p. f. más bajo, que es la que colorea de pardo la solución.

La fracción C recristalizada en alcohol produce una sustancia C′ de punto de fusión 141°, que fraccionada en alcohol conduce a las sustancias: C''_1, p. f. 139-140°; C''_2, p. f. 140-143°, y C''_3, p. f. 142-143°. Recristalizando la fracción C''_3 se mantiene invariable el p. f. de 142-143°. Tenemos, pues, aislada una sustancia.

Unidas las fracciones B y D, que funden entre 126 y 131°, hacemos una nueva cristalización fraccionada, separando las fracciones BD1, 116-130°; BD2, 140-142°; BD3, 142-143°, y BD4, 116-132°. Aparece, por lo tanto, una nueva porción de producto puro.

Finalmente, de las porciones E, BD2 y C′ (la mayor parte de la fracción) obtenemos dos fracciones, la EBD-C′1, p. f. 140°, y la EBD-C′2, de p. f. 140.5-142,5° (producto casi puro). Por recristalización de la EBD-C′1 en éter-metanol 1 : 1 obtenemos también productos de p. f. 142-143°.

El conjunto de cristalizaciones fraccionadas realizadas viene esquematizado en el siguiente cuadro:



2) *P. F. y sus propiedades generales.*—Reunimos en total unos 6 gr. de na sustancia blanca, cristalina, de p. f. 142-143°, que produce una solución rda con intensa fluorescencia verde cuando se trata su solución clorofór- ica con anhídrido acético y ácido sulfúrico, y que da muy débil la reacción e Salkowsky.

Cristaliza de alcohol en finas agujas, apareciendo en las últimas fraccio- es de cristalización; se trata, por lo tanto, de la sustancia más soluble, en lcohol, de la mezcla. Con éter-metanol se purifica muy bien, pues aumenta uy rápidamente su p. f., pero se forma una masa no tan bien cristalizada.

3) *Indice del yodo.*—Se determinó el índice del yodo por el método de Rosenmund-Kuhnhenn (44), con la técnica siguiente:

De 0,05 a 0,06 gr. de la sustancia a analizar se disuelven en 10 cc. de clo- oformo, se agregan 20 cc. de reactivos y se dejan en reposo y en la oscuridad urante quince minutos. Seguidamente se añaden 10 cc. de solución de KI y e titula con hiposulfito N/10 en presencia de almidón.

El reactivo se prepara disolviendo 8 gr. de piridina en unos 500 cc. de acé- ico glacial y añadiendo a la solución resultante 10 gr. de H_2SO_4. Por otra arte, se disuelven 8 gr. de bromo en unos 400 cc. de acético. Se mezclan am- as soluciones y se completa con acético glacial hasta los 1.000 cc.

Se trabajó con dos porciones de sustancias paralelamente y se obtuvieron os índices de yodo de 192 y 194, es decir, un valor medio de 193.

4) *Poder rotatorio.*—Se determinó el poder rotatorio de la sustancia con n polarímetro de Laurent, empleando un tubo de 50 mm. perfectamente ca-

librado (de la casa Schmidt-Haench) y con lámpara de sodio de incand cencia Zeiss. Se empleó una solución clorofórmica (realizada en una prob contrastada Hansa) que contenía 0,1262 gr. de sustancia en 10 cc, de soluci

La desviación del plano de polarización encontrada fué de treinta minu hacia la derecha; es decir, que para una solución al 1,262 % y un tubo 1 dm., el poder rotatorio respecto a la raya D del sodio es de +1°; y el pod rotatorio específico, $[\alpha]_D^{15°} = +0,79°$.

5) *Peso molecular.*—El peso molecular se determinó por el microméto de Tast, usando alcanfor natural como disolvente. Los resultados obtenid son los siguientes:

	Peso de esterina	Peso de alcanfor	P. F.		Peso molecular
Alcanfor	—	—	175°	—	—
1.ª determinación	0,0044	0,0543	164,7°	10,3	314,7
2.ª »	0,0093	0,1090	164,2°	10,8	316,0
3.ª »	0,0057	0,0767	166,0°	9,0	330,0

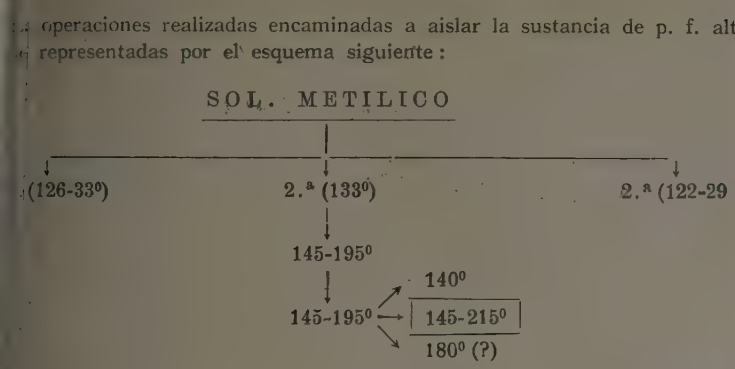
7) *Derivados.*—α) Acetato.—Fué preparado el acetato tratando 1 gr. de esterina con 1 gr. de acetato sódico anhidro y 15 cc. de anhídrido acético a ebullición durante dos horas, disolviendo el producto en 50 cc. de alcohol diluído (4 : 1) caliente y recristalizando la masa, que se precipita al enfriar en alcohol. Se obtiene unos cristales que funden a 104-106° y que recristalizados en alcohol aumentan el p. f. hasta 107-108., manteniéndose constante en nueva cristalización.

β) Benzoato.—La benzoilación del producto se verificó disolviendo 1 gr. de sustancia en 3 cc. de piridina anhidra y añadiendo lentamente y en frío 2 gr. de cloruro de benzoilo, vertiendo el producto de la reacción en 100 cc. de agua y tratando el residuo con alcohol metílico caliente. Por reposo en la nevera se precipita el benzoato, que recristalizado en éter-metanol acusa un p. f. de 146-147°, y por nueva cristalización aumenta a 148-149,5°.

7.—Otras sustancias del insaponificable

a) *De alto p. f.*—1) *Cristalizaciones fraccionadas.*—Como saltaba a la vista que el alcohol de p. f. 142-143° estaba mezclado con otras sustancias, tratamos de aislar éstas. En primer lugar, operamos con la segunda fracción separada de la solución de alcohol metílico de p. f. 133°; recristalizada esta sustancia se obtiene una de p. f. muy indeterminado, ya que empieza a los 145° y llega hasta los 195° sin una fusión clara. Por nueva purificación, en éter-metanol, se mantienen invariables las constantes, y finalmente en una tercera operación logramos escindir una sustancia que llega hasta 215° sin una fusión característica.

operaciones realizadas encaminadas a aislar la sustancia de p. f. alto, representadas por el esquema siguiente:



Adsorción cromatográfica.—Visto el infructuoso resultado de la cristalización fraccionada, nos decidimos a practicar la adsorción selectiva. Empleamos una columna de óxido de aluminio de 13,5 × 2,2 cm., por la que filtramos el material de p. f. 145-215°, junto con algo de 145-195° del que aún disponemos; en conjunto, 0,2 gr. de sustancia, disueltos en éter de petróleo con un poco de benzol. Lavamos la columna con 500 cc. de éter en petróleo y luego con 500 cc. más, empleando succión. La parte superior de la columna es algo amarillenta; el resto, totalmente incoloro. Aplicada la luz ultravioleta a la columna se distinguen perfectamente cuatro zonas: I, de 1,5 cm., la superior; II, de 2 cm., con fluorescencia verdosa bien marcada; III, también de 2 cm., con muy débil fluorescencia, y IV, la inferior, totalmente incolora a la altura de cuarzo.

Se empleó como eluyente el éter-metanol 1 : 1 en porciones sucesivas hasta quedar bien agotado el adsorbato. Una vez evaporado el eluyente, se obtuvo de la fracción I un ligero residuo amarillento; de la fracción II, 0,13 gr. de una sustancia cristalina muy blanca; de las fracciones III y IV no pudo aislarse ningún material en cantidad suficiente; se apreciaba sólo un ligero enturbiamiento de la solución fría de metílico, una vez evaporado el éter etílico. El residuo, después de evaporar el disolvente, no deja residuo alguno.

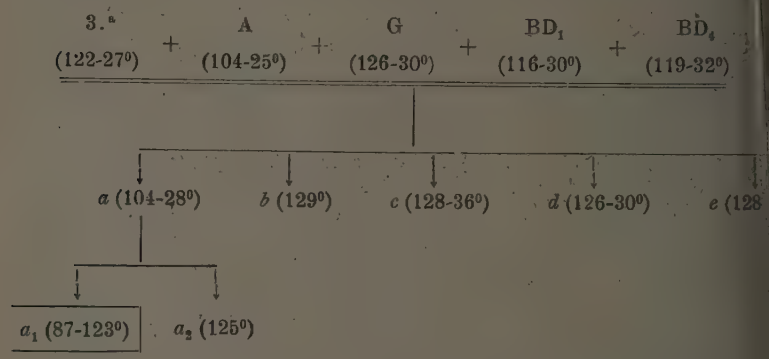
Examinada la sustancia aislada en la fracción II se observa que su p. f. es 225-250°. Determinado su índice de yodo, obtenemos la cifra de 45. Se trata, pues, probablemente de productos de oxidación del isopreno, que si bien se asemejan a los esteroides, no pueden ser considerados como tales.

En la tabla siguiente vienen expresados los datos de la adsorción:

Zona	Longitud de la columna cm.	Peso gramos	P. F.	Indice de iodo	Observaciones
.....	1,5	0,01	—	—	Sólido amarillento.
.....	2,0	0,13	225°	45	Sólido blanco crist.
.....	2,0	—	250°	—	Enturbiamiento blanco.
.....	8,0	—	—	—	Enturbiamiento blanco.
trado					No deja residuo.

b) *De bajo p. f.*—1) *Cristalizaciones fraccionadas.*—Para termin. tentamos aislar otra sustancia de punto de fusión más bajo que el identificado, cuya presencia sospechábamos también. Al efecto, reunim fracciones p. f. por debajo de 132°, a saber: 3.ª, A, G, BD1 y BD4, y lizamos en alcohol. Obtenemos cinco fracciones: *a*) p. f. 104-128°; *b*) *c*) 128-136°; *d*) 126-130°, y *e*) 128-134°. Recristalizando la *a*) de punto sión más bajo, obtenemos dos nuevas fracciones: a_1) de p. f. 87-123°, y p. f. 125°. Sin embargo, el material es insuficiente para intentar nuevos cionamientos.

El conjunto de cristalizaciones realizadas viene esquematizado en el si te cuadro:



2) *Adsorción cromatográfica.*—El infructuoso resultado alcanzado por camino de las cristalizaciones fraccionadas nos induce a emplear la técn de adsorción selectiva.

La columna empleada de óxido de aluminio era de 15×3 cm., y el ma rial cromatografiado, 0,55 gr. de sustancia procedente de las fracciones y a_2 de p. f. 87-123° y 125°, respectivamente. Se empleó como disolvente éter de petróleo, se lavó con un litro de éter de petróleo y finalmente 500 cc. empleando succión. A la luz ordinaria no se distinguía ninguna zo en la columna, salvo una estrecha faja amarilla en la parte superior. A lámpara de cuarzo, sin embargo, se distinguían perfectamente cuatro zona I, de 2 cm., incolora; II, de 2,5 cm., con fuerte fluorescencia violácea; I de 2 cm., ligeramente fluorescente, y IV, de 8,5 cm., totalmente incolo Practicada la elucción de las distintas fracciones usando como eluyente éter-metanol, se obtuvieron por evaporación del disolvente: de la fracción 0,20 gr. de una sustancia blanca cristalina; de la fracción II, 0,33 gr. una sustancia cristalina muy blanca, y de las fracciones III y IV, prácti mente no se obtuvo residuo alguno. Del filtrado por evaporación del dis vente no se obtuvo tampoco ningún residuo.

El p. f. del producto de la zona I era de 135°; por recristalización elevó a 140°; tenía todo el aspecto de la esterina ya aislada. El produc de la zona II presentaba un p. f. entre 95 y 125°; su índice de yodo acu la cifra de 6,1. Recristalizando con alcohol y con éter-metanol no con

ps purificar más la sustancia; sin embargo, cristalizando con éster acé- separamos dos fracciones de p. f. 96° y 136°, respectivamente.

ona	Longitud de la columna cm.	Peso gramos	P. F.	Indice de iodo	Observaciones
.....	2,0	0,20	140°	—	Sólido cristalino blanco.
.....	2,5	0,33	95-125	6,1	Idem.
.....	2,0	—	—	—	Sin residuo.
.....	8,5	—	—	—	Idem.
ado ...		—	—		Idem.

8.—Estudio del espectro de absorción

e han estudiado los espectros de absorción de las soluciones alcohólicas ustancias brutas y del alcohol puro. El estudio se ha realizado en la zona violeta (ya que por ser incoloras sus soluciones no presentan absorción a zona visible) y se ha utilizado un espectrógrafo universal Zeiss, con a de cuarzo, y el dispositivo de Scheibe de cubetas logarítmicas con sector torio.

a) *Sustancias crudas.*—Para la sustancia bruta, la absorción es, en gene- pequeña y se inicia propiamente en las 334 mμ sin máximos destacados, nforma de líneas ascendentes hacia las cortas longitudes de onda. Presenta rs pequeñas elevaciones hacia las 315, 285, 264 y 251 mμ. En la gráfica aa trazado la curva llevando en ordenadas los valores del log. de ε, siendo = /d log. 10/1, y en las abscisas las longitudes de onda en mμ.

b) *Sustancia pura.*—La curva de extinción del alcohol puro se caracte- ri por un máximo en las 264 mμ y un mínimo en las 239 mμ. Desde las 9 mμ hasta las 264 asciende fuertemente, con pequeñas elevaciones en 292, y 276 mμ. Entre 293 y 275 mμ, las dos curvas coinciden exactamente por plazamiento; por lo tanto, las impurezas que acompañan a la sustancia rda deben tener absorción, particularmente en la zona comprendida entre 265 y 240 mμ, ya que su curva sube notablemente, mientras que en la tancia pura baja a un mínimo de 239 mμ.

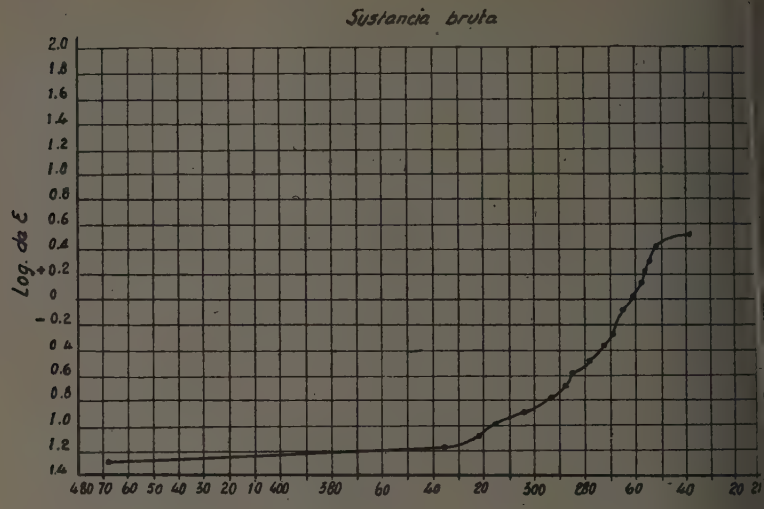


Figura 1

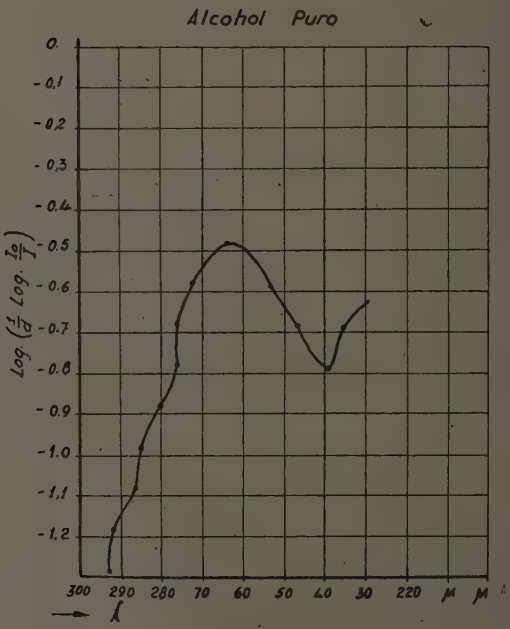


Figura 2

9.—Resumen

De la primera cristalización de la elución metanólica del insaponificable de las resinas, aislamos por repetidos fraccionamientos en alcohol y éter-metanol una sustancia de p. f. 142-143°, muy soluble en alcohol, que da la reacción de Liebermann con fluorescencia verdosa. El índice de yodo es de 193. El poder rotatorio, débilmente dextrógiro, es de $[\alpha]_D^{15°} = +0{,}79$. Su peso molecular debe ser de 314 ó 328. Su fórmula empírica, $C_{22}H_{31}O$ ó $C_{23}H_{36}O$. El acetato acusa p. f. 107-108°, y el benzoato, 148-149,5°. El espectro de absorción presenta un máximo en las 264 mμ y un mínimo en las 239 mμ.

De la segunda fracción separada del alcohol metílico obtenemos una mezcla de sustancias de p. f. no definido, 145 a 215°, que por nuevos fraccionamientos no cede sustancia pura alguna. Practicada una adsorción cromatogénica de las fracciones de p. f. similar, separamos una sustancia de punto de fusión 225-250°, cuyas características recuerdan las del lupeol, amirinas, etc., pero sin ser bien definida.

De la tercera cristalización de la solución metílica, unida a las distintas fracciones que presentaban bajo p. f., separamos una sustancia que funde entre 83-127°, imposible de definir por nuevos fraccionamientos. Practicada la adsorción selectiva, logramos sólo un producto de p. f. 95-125°.

10.—Comparacion del alcohol aislado, de p. f. 142-143°, con las sustancias más afines descritas en la bibliografía

Una vez identificado el alcohol aislado de p. f. 142-143° y consultada la bibliografía, no encontramos ninguna sustancia descrita cuyas características coincidan con la nuestra; sin embargo, adjuntamos la siguiente tabla, en la que se compara con las más afines.

Nombre	P. F.	Fórmula	Procedencia	Derivados	[α]
Verbrasterina	142-144°	$C_{17}H_{28}O$ $C_{18}H_{30}O$ $C_{20}H_{32}O$	*Linaria reticulata* ... *Verbrascum Thysus.*	Acet. 169-171°	Débil. Levógira.
Verbrasterina	142°	$C_{27}H_{46}O$ H_{20} $C_{26}H_{44}O$ H_{20}	*Phellodendron amurensen* Rupr.	Acet. 135-137°	-28,86
Verbrasterina	142-143°	$C_{27}H_{46}O$ H_{20}	*Casia augustifolia*...	Acet. 128°	-37,8
Nuestra sustancia.	142-143°	$C_{22}H_{34}O$ $C_{23}H_{36}O$	*Euphorbia equinus*..	Acet. 107-108° Benz. 148-149,5°	+ 0,79

11.—Cuadro de conjunto con la composición de látex

Se da a continuación una tabla que resume las constantes analíticas l látex de la *Euphorbia echinus* y la de sus fracciones dializables e indializab su suero, coágulo y resinas:

	Látex	Dializable	Indializable	Suero	Coágulo	Res
% Residuo seco	27,3	0,56	6,60	8,49	—	-
% Id. ref. a látex	»	6,60	1,33	6,61	—	-
% Cenizas	0,391	0,038	0,029	1,95	—	-
% Id. ref. a látex	»	0,380	0,069	1,51	—	-
% Coágulo	22,28	—	—	0,00	—	-
% Caucho	2,67	—	—	0,00	12,0	0,
% Proteidos	1,468	0,00	0,527	0,268	6,32	0,
% Id. ref. a látex	»	0,00	1,468	0,209	0,225	
% Resinas	18,76	—	—	—	84,22	-
% Esteroides	3,22	—	—	—	14,54	17,

Conclusiones

1.ª Se ha determinado las principales constantes y caract rísticas del látex de la *Euphorbia echinus*: residuo seco, porció mineral, proteidos, azúcares, coágulo, suero, etc.; así como tan bién las fracciones resultantes de la diálisis.

2.ª Se ha encontrado un 78,4 % de caucho puro en el coágul extraído por acetona, lo que corresponde a un 2,67 % de caucho e el látex.

3.ª El contenido en resinas del coágulo se eleva a un 84,22 % significando el 18,76 % de látex.

4.ª Diversas sustancias del insaponificable de las resinas se ha separado por cristalización en metanol. Dicho insaponificable est formado por un 23,3 % de sustancias precipitables por digitonina

5.ª Se ha aislado un alcohol cuyas características son: punt de fusión, 142-143°; acetato, p. f., 107-108°; benzoato, p. f., 14 149,5ª; índice de iodo, 193; su fórmula empírica debe corresponder a $C_{22}H_{34}O$ ó $C_{23}H_{36}O$, y su peso molecular será 314 ó 32 $\alpha_D^{15} = +0,79$; absorción máx. en 264 mμ y mínima en 239 mμ.

6.ª Por absorción selectiva de las fracciones de alto p. f. sepa ramos una sustancia de p. f. = 225-250°. Por el mismo procedimien

) obtenemos de las fracciones del bajo p. f. un compuesto que
ınde de 95° a 125°.

Damos gustosos las más expresivas gracias a los señores Poggio
Sanz Muñoz por su valiosa cooperación en los trabajos espectro-
ráficos; al profesor Pascual Vila, por las facilidades que nos dió
ara completar algunos análisis, y a los profesores Hernández Pa-
heco, Olía Medina y Caballero Segarés, quienes nos han facili-
ıdo el látex de la planta, así como los datos botánicos insertados
n el trabajo.

Instituto Español de Fisiología y Bioquímica.
Sección de Bioquímica.

Madrid, 1948.

BIBLIOGRAFIA

ALBAREDA, SANTOS RUIZ y ALBIÑANA: An. Fis. y Quim., 40, 84 (1944).
BARAN: *Chem. Ztg.*, 6 (1885).
BINAGHI: *C.*, III, 728 (1922).
BUCHNER: *Chem. Ztg.*, 42, 373 (1918).
COMO y COL.: *C.*, I, 1.824 (1913).
DRUMOND, SANTOS RUIZ y THORJARBNARSON: An. Fis. y Quim., 33, 680 (1935
The Analyst., 60, 382 (1935).
EMMERLING: *Ber.*, 41, 1,373 (1908).
FACHINI: IX Cong. Int. Quím. Pura y Aplic. Madrid, 6, 339 (1933).
FRIEDMAN: «Sterols and related compounds». N. Y.
GILLOT: *C.*, II, 44 (1926).
HENKE: *Arch. Pharm.*, 224, 729 (1883).
HUPPERT y COL.: *C.*, II, 2.683 (1927).
JAREIZKY y KOHLER: *Arch. Pharm. B. deut. Pharm. Ges.*, 20, 258 (1934).
JUMELLE: *C. R.*, 140, 1.047 (1905).
KLEIN: *Handb. der Pflanzenanal*, 1932, III, Ip. 681.
KLEIN (G. L.): *C.*, II, 814 (1917).
KLEIN y PIRSCHLE: *Biochem. Ztch.*, 143, 457 (1923).
LENZ: *C.*, I, 1.885 (1913).
LETTRE e INHOFFEN: «Über Sterine. Gallensäure und verwandte Naturstoffe
Enke. Stuttgart, 1936.
MITUI: *J. Agri. Chem. Sc. Japan*, 14, 342 (1938), y 15, 526, 795.
MULLERA: *C.*, II, 2.557 (1929).
PECKOLT: *C.*, II, 691 (1906).
POLOWNSKI y COL.: «Elem. de Chim. Biol.» París, 1941.
POWER y BROWNING: *C.*, I, 1.824 (1933).
ROSEMUND y KUHNHENN: *Zeit. unters. d. Narungs. u. Genusmitt*, 46.
SALKOWSKI: *H.*, 57, 523.
SANTOS RUIZ (A.): *Rev. Academia de Ciencias*, 33, 637 (1936).
SANTOS RUIZ y SANZ MUÑOZ: An. Fis. y Quim., 37, 207 (1941).
SPENCE y KRATZ: *Koll. Zeits.*, 14, 262 (1914).
WEIS y WIESNER: *C.*, II, 524 (1912).
ZOLLIKOFER: *Am. J. Med. Soc.*, 125 (1842).

54. ESTUDIOS SOBRE BIOQUIMICA DE PROTIDOS. I. AMINOACIDOS BASICOS DE LA SEMILLA DEL «LATHYRUS SATIVUS»,

por A. Santos Ruiz, V. Villar Palasí *y* M.ª del C. Archilla Guzmán.

SUMMARY

This is the first of a series of papers dealing with research on the qualitative and quantitative chemical constitution of proteids of animal and vegetable origin.

One of us (A. S. R.), working with Portús Serrano, studied the distribution of the major and minor components in the seeds of «Lathyrus sativus» (blue vetch) and its relation to the disease latirism. The analisis of the various proteidic fractions of the blue vetch was, at that time, carried out. As the identification of the essential aminoacids is of the greatest importance from a dietetic point of view, when studying the chemical composition of proteids, we have given preference to those contained in the seeds of the plant with which we are dealing.

In this first paper we record results of the assay of basic aminoacids (arginine, histidine, lisine), and, from the numbers obtained, it follows that there is clear definiciency in the content of this last moñopeptid.

Iniciamos con esta nota una serie de investigaciones sobre constitución química cuali y cuantitativa de proteidos de origen animal y vegetal.

Uno de nosotros (A. S. R.), con Portús Serrano (1), estudió la distribución de los componentes mayoritarios y minoritarios en la semilla del *Lathyrus sativus* (almorta) en relación con la enfermedad del latirismo.

En aquella ocasión se realizó el análisis de las distintas fracciones proteídicas de la almorta. Como desde un punto de vista dietético el conocimiento de los aminoácidos indispensables es de la mayor importancia, al abordar la composición química de proteidos nos hemos fijado preferentemente en los de la semilla de la planta que comentamos.

Una de las circunstancias más debatidas es la posible deficiencia de la almorta en algún aminoácido esencial (2), como causa coadyuvante en la presentación de la enfermedad. No puede en este terreno discutirse sobre realidades, puesto que no se conoce la distribución de los aminoácidos componentes de las proteínas de la almorta. Solamente López Bustos (3) ha esbozado la investigación, sin llegar a un resultado utilizable a este fin, ya que sólo se valoran, «grosso modo», dos grupos de aminoácidos en bloque, e individualmente dos más no esenciales.

En la serie de trabajo que publicamos se determinan cuantitativamente todos y cada uno de los aminoácidos esenciales, utilizando en cada caso individual, entre las técnicas a nuestro alcance la que más garantía ofrece, comprobando en varios casos los resultados obtenidos con la utilización de una metódica diferente.

En este primer trabajo se valoran los aminoácidos básicos (arginina, histidina y lisina), y de las cifras obtenidas se deduce una deficiencia sensible en este último monopéptido.

Parte experimental

a) *Los prótidos en las almortas.*—El fraccionamiento proteico (extracciones sucesivas con agua destilada, ClNa al 10 %, alcohol de 70° y NaOH ½ N) suministra en el caso de la almorta (antes de tratarla, desengrasada y con un contenido en proteínas de 25-27 %) cuatro grupos en la relación siguiente: albúminas, 26-28 %; globulinas, 50-53 %; prolaminas, 4-6 %, y glutelinas, 15-17 %.

De ellas sólo hemos valorado los aminoácidos constituyentes de la fracción «globulinas», obtenida por precipitación del extracto correspondiente, mediante semisaturación con sulfato amónico y posterior diálisis. Finalmente se deshidrata por lavado con acetona.

En definitiva, hemos considerado de mayor interés efectuar la determinación cuantitativa de los aminoácidos en los prótidos totales. Para obtener éstos, lo más exentos posible de material no proteico, se desengrasó la harina por extracciones sucesivas con éter etílico y éter de petróleo. Se elimina luego éste por secado a 40°. Cien gramos de harina desengrasada se tratan a continuación con 400 cc. de solución ½ N de NaOH a la temperatura ambiente, agitando durante una hora. Se diluye entonces con 600 cc. de agua y se añade 1-5 gr. de acetato sódico, calentando luego durante un cuarto de hora a 55° (con lo cual se aglomeran y separan gran parte de los hidratos de carbono, que de otro modo tienden a formar sustancias mucilaginosas). Se filtra sobre lana de vidrio, y en el filtrado se precipitan los prótidos por neutralización con ClHN hasta pH 6,5. Se separa por filtración a la trompa, y el filtrado se satura con $SO_4(NH_4)_2$. Si se forma nuevo precipitado, se recoge y adiciona al anterior. Las proteínas que en el nuevo filtrado puedan quedar se coagulan por el calor y se mezclan también con las anteriores.

b) *Hidrólisis.*—Como es sabido, cada tipo de hidrólisis química afecta más o menos a ciertos aminoácidos. Para poderlos valorar todos en condiciones adecuadas se requiere la preparación de hidrolizados de tres clases: dos ácidos y uno básico.

Para disponer de una referencia en relación con los métodos de valoración utilizados se preparó también una serie paralela de hidrolizados de caseína, cuya composición (referida a aminoácidos) es bien conocida, aun cuando no es un producto homogéneo (4), sino una mezcla de tres y hasta quizá cuatro prótidos diferentes, pero con similares características físicas (la más notoria

la precipitación conjunta a pH 4,6) y que han podido ser obtenidos en estado cristalino (5).

Los hidrolizados básicos se obtuvieron según la metódica siguiente: 10 gramos de proteína se colocan en un matraz de fondo redondo y se añaden 200 cc. de NaOH, 5N. Se calienta a reflujo en baño de maría durante cuatro-seis horas. El hidrolizado frío se neutraliza con 300 cc. de ácido sulfúrico 7N. Se filtra y completa el volumen hasta 500 cc. Queda, por consiguiente, una solución al 2 % en relación con la proteína originaria.

Hidrolizados ácidos se prepararon con ClH y con SO_4H_2. Para hidrolizado clorhídrico, se siguió la técnica recomendada por Tristam (6) (tras una concienzuda comparación de las propuestas): Se disuelven 6 gr. de proteína en 30 cc. de ClH concentrado, a 37°, tras lo cual se diluge con agua hasta 240 cc. (con lo que resulta el ClH, aprox., 5,5 N, de punto de ebullición constante). La hidrólisis se lleva a cabo entonces por ebullición a reflujo durante veinticuatro horas. La proporción de materias húmicas que de esta forma se obtiene es mínima. Si esta hidrólisis se prolonga innecesariamente, se afectan sobre todo la lisina, arginina y triptófano.

El ácido en exceso se separa por concentración a vacío (baño a 45°), hasta consistencia de jarabe. La disolución de aminoácidos se lleva entonces de nuevo a un volumen de 300 cc. (2 % respecto a la proteína).

En cuanto a los hidrolizados sulfúricos, que fueron utilizados sólo para la valoración de los aminoácidos básicos, fueron preparados según se indicará al reseñar la técnica correspondiente.

En todos los casos, al llegar al fin del tiempo previsto para la hidrólisis, se comprobó si ésta era completa mediante la determinación del N amínico. Para esta determinación se adoptó el método de Pope y Stevens (7), que nos resultó más conveniente que los habituales. Tiene sobre el método de Soerensen la ventaja de una mayor precisión, y sobre el Van Slyke, el de su mayor sencillez con idéntica exactitud. Los resultados obtenidos fueron en reiteradas ocasiones comparados con los correspondientes a esta última metódica, sin hallar notables discrepancias. El método tiene por fundamento la formación cuantitativa de sales cúpricas solubles en los aminoácidos, partiendo de una suspensión de fosfato cúprico. Luego se determina por yodometría el contenido en cobre (y subsiguientemente el N amínico) del filtrado. Se procede de la forma siguiente: de 1 a 5 cc. de solución de aminoácidos se neutraliza con NaOH N. previa adición de IV gotas de timolftaleína (0,25 % en etanol de 50°) y hasta coloración azul débil. Entonces se añade 30 cc. de suspensión de $(PO_4)_2Cu_3$ y se agita. Se diluye después hasta 50 cc. y se filtra. Del filtrado se toman 10 c.c. y se les añade medio cc. de ácido acético y 1 gr. de IK. El yodo formado con tiosulfato 0,01 N, utilizando almidón como indicador interno. Un centímetro cúbico de $S_2O_3Na_2$ 0,01 N equivale aproximadamente a 0,28 mgr. de N amínico.

Cuando la hidrólisis ha llegado a un máximo, no hay aumento de la cifra obtenida para el N amínico en dos determinaciones consecutivas, entre las que se intercala un corto período de ebullición.

Se procede entonces a filtrar el hidrolizado, lavando con agua al menos dos veces. En el residuo que queda en el papel de filtro se determina la cifra de N húmico (Kjeldahl). Cuando la hidrólisis se lleva a cabo correctamente y no so

prolonga más de lo indispensable, la cifra de N húmico es baja, casi despreciable en el caso de los prótidos de la almorta. (Son aún menores en el caso de la caseína por su mayor pureza, y mucho mayores si se obtienen hidrolizados directamente a partir de la harina de almortas desengrasada, todo ello en directa relación por el porcentaje de hidratos de carbono). El cuadro I resume los resultados obtenidos en estas determinaciones previas. La determinación del N amoniacal y amídico se hizo según la técnica habitual (8).

CUADRO I (DATOS MEDIOS)

Determinación	Caseína %	Harina almorta %	Prótidos totales %	Globulinas %
N total (Kjeldahl)	15,2	4,4 (27,25)	13,7	15,8
N amínico (en relación con el N total):				
1) Hidrolizado básico	89,3	—	87,6	86,8
2) Hidrolizado sulfúrico	82,0	—	83,1	93,5
3) Hidrolizado clorhídrico..	80,8	—	81,3	81,0
N húmico:				
1) Hidrolizado básico	0,17	6	0,21	0,27
2) Hidrolizado sulfúrico	1,2	11,8	1,5	1,3
3) Hidrolizado clorhídrico..	1,6	13,1	1,9	1,8
N amoniacal y amídico:				
1) Hidrolizado básico	6,4	—	5,1	5,6
2) Hidrolizado sulfúrico ...	7,1	—	6,8	6,1
3) Hidrolizado clorhídrico..	8,3	—	6,9	8,1

c) *Determinación cualitativa de los aminoácidos existentes en las proteínas de la almorta.*—Se utilizó en esta determinación el método cromatográfico de Martin y Synge (9) y que describimos en un trabajo anterior (V. V. P.) (10). Se realizó una serie de cromatogramas monodimensionales sobre papel Wathman n.º 4, utilizando diversos disolventes (fenol-cupron en sol. 0,1 %, butanol, o-cresol, etc.). Se comprobó mediante ellos la presencia de todos los aminoácidos esenciales en el hidrolizado básico de los prótidos totales de la almorta. Las manchas obtenidas fueron de bastante intensidad, salvo en los casos de la lisina, metionina y triptófano, lo que induce a sospechar un porcentaje bajo de estos aminoácidos en el hidrolizado.

d) *Valoración de los aminoácidos.*—Se ha determinado cuantitativamente los siguientes aminoácidos:

1. Aminoácidos básicos: arginina, histidina, lisina.
2. Aminoácidos aromáticos: fenilalanina, tirosina y triptófano.
3. Aminoácidos sulfurados: metionina, cistina y cisteína.
4. Aminoácidos del grupo de la leucina: valina, leucina e isoleucina.
5. Treonina, prolina, serina.

Las técnicas utilizadas se describen a continuación y en los trabajos pos-
t iores.

1. *Aminoácidos básicos.*—El método clásico para la valoración de los ami-
rácidos básicos es el de Kossel (11), desarrollado en 1898 durante sus investi-
aciones sobre protaminas. De este método han derivado una larga serie de
. aptaciones. Se ha utilizado las más modernas de ellas (12) con algunas modi-
taciones. Se trata de un semicrométodo gravimétrico que permite la valora-
on individual sucesiva de cada uno de los tres aminoácidos básicos con una
: table precisión. Su desarrollo atraviesa las fases siguientes :

Como indicamos anteriormente, se requiere hidrólisis sulfúricas. 2,5 gr. de
oteína (exenta de lípidos) se hidrolizan con 25 cc. de SO_4H_2 8N. (o cantida-
des superiores proporcionales con tal de tomar en cada determinación exac-
mente la cantidad indicada) hirviendo a reflujo durante 16-24 horas. El hi-
olizado (en otra parte del cual se han realizado las determinaciones previas)
pasa a un tubo de centrífuga de capacidad superior a los 100 cc. El exceso
ácidos se neutralizan con 25-30 gr. de $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$. La solución debe
curecer el papel rojo Congo (pH aprox. 3,5). Todos los papeles indicadores
lavan cuidadosamente para reducir pérdidas. El precipitado de SO_4Ba se
ntrifuga y el líquido se filtra a través de un papel de al menos 15 cc. de diá-
etro, recogiéndolo en el matraz de fondo redondo del aparato de concentra-
ón a vacío de Block (12) que se utiliza en todas las determinaciones.

El SO_4Ba precipitado se lava tres-cuatro veces con agua caliente. Los lava-
os, tras filtrar, se añaden junto con unas gotas de alcohol caprílico (para evi-
r espumas) en el mismo matraz. Se concentra a vacío hasta 75 cc. aprox. y
pasa el líquido de nuevo al tubo de centrífuga.

Al líquido del tubo se va añadiendo solución de $AgNO_3$ al 50 %, hasta que
na gota del total dé la prueba de Kossel (precipitado pardo de Ag_2O con una
lución diluída de $Ba(OH)_2$. Se adiciona después solución saturada de $Ba(OH)_2$
asta pH 7,4 (coloración azul con azul de bromotimol).

Cuando se aproxima el punto final de la neutralización, se separa la histi-
na-plata. El precipitado total se centrifuga, y el filtrado claro se pasa otra
z al matraz de concentración. El precipitado de histidina-plata se lava una
dos veces con porciones de 150 cc. de agua, añadiendo los filtrados al mismo
natraz. Contienen arginina y lisina ; tras acidular débilmente con SO_4H_2 1 : 3,
se concentran a vacío hasta 50 cc.

El precipitado separado de histidina-plata se suspende en 50-150 cc. de agua
se acidula también con SO_4H_2 1 : 3 hasta pH 1-2. Basta con hacer la solu-
ión azul al papel rojo Congo y añadir un ligero exceso de ácido. La histidina-
lata se descompone con SH_2. La descomposición tiene lugar en pocos minu-
os y es completa en cuanto al SAg_2 comienza a coagularse en grandes copos.
Se airea la solución y el exceso de sulfúrico se precipita con ión Ba hasta
pH 3-4. El precipitado se separa y lava.

La sol. de sulfato de histidina se concentra a vacío hasta 5 cc. y se filtra
recogiendo en un erlenmeyer de 100 cc. Se lava el matraz de concentración pri-
mero con 5-10 cc. de agua y luego con 2 porciones de 5 cc. de metanol. Cada
vado se pasa a través del filtro (de 9 cm. y papel suave) sucesivamente. La
ol. oscurece tras la adición de metanol, se enfría a 10° y se añade un exceso

de ácido nitranílico (2-5 dihidroxi-3,6-dinitro-p-benzoquinona) que hubo que parar previamente. La precipitación del nitranilato de histidina comienza mediatamente si se rayan las paredes con una varilla. La sol. se deja en el re gerador durante la noche y el precipitado se recoge por filtración a través un embudo de placa filtrante, se lava con metanol y éter (10 cc. de cada ur se seca a 105° y se pesa.

Histidina=0,403. Peso de nitranilato de histidina

$$(C_6H_9O_2N_3C_6H_2O_5N_2)$$ contiene 18,2 % de N.

Pesos obtenidos:

En caseína: 0,1724 gr., lo que representa tras corregir, 2,8 % de histidina.

En prótidos totales de almortas: 0,2431, equivale a 4,1 %.

2. *Separación de arginina.*—La solución que se separó y concentró a 50 c se pasa a un tubo de centrífuga, comprobando luego la presencia de un exce de Ag· (reacción de Kossel), que se añade de no existir. La arginina-plata precipita a continuación por adición de $Ba(OH)_2$ (sol. saturada en caliente hasta que se enrojezca el papel de fenolftaleína, adicionando después 5 cc. más Se separa el precipitado por centrifugación y se lava con sol. saturada en fr de $Ba(OH)_2$. El volumen del filtrado más los lavados ha de estar comprendid entre 175 y 300 cc. Hay que aplicar al final una corrección basada en la solub lidad de la arginina-plata, equivalente a 3,6 mgr. de arginina por 100 cc. En filtrado anterior queda lisina.

El precipitado se suspende en 200 cc. de SO_4H_2 diluído. La solución, qu debe ser azul al papel rojo Congo, se deja saturar con SH_2, con lo que se des compone la histidina-plata. Tras separar el exceso de SH_2, la reacción se ajus ta a pH 2 con $Ba(OH)_2$. El precipitado formado se separa por centrifugació y se lava con agua caliente que contiene una gota de SO_4H_2. El filtrado y lo lavados se concentran hasta 15 cc. y la sol. de sulfato de arginina se filtra a través de un papel suave, en un erlenmeyer de 100 cc. El matraz se lava co pequeñas porciones de agua hasta que el filtrado más los lavados tengan u volumen de 30 cc. Se calienta entonces a 90° y se añade un exceso de ácido fla viánico (2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfónico, amarillo Naftol S), bien sólido o disuel to en agua caliente. A los pocos minutos aparecen en la solución caliente la placas brillantes del flavianato de arginina. Se coloca el erlenmeyer en la neve ra durante la noche, y el precipitado se recoge en la misma forma que en cas de la histidina. Se lava con agua fría, acetona y éter y se seca a 110°

Arginina=0,357 peso de flavianato de arginina. P. P. 258-60°.

$$N=17,2\ \%, \quad S=6,56\ \%.$$

Pesos obtenidos:

En caseína: 0,3692 gr., equivalente (con correcciones) a 5,4 de arginina.

En prótidos totales de almorta: 0,2166 gr., equivalente a 3,2 %.

3. *Separación de lisina.*—La disolución alcalina en que se precipitó la ar ginina-plata se acidula inmediatamente a pH=1, con SO_4H_2 1 : 3. La plata se separa con SH_2. Por centrifugación se elimina el precipitado de SAg_2 y SO_4Ba

cual se lava cuidadosamente luego. Los filtrados combinados se concentran vacío hasta 200 cc. Se añade entonces 1-2 cc. de sol. 0,1 % de fenolftaleína, cc. de etanol de 96° y suficiente cantidad de NaOH 10 % para que la solución quede roja. Se concentra a baja temperatura hasta 10 cc. aproximadamente y se añade el SO_4H_2 (1.: 3) necesario para eliminar el color rojo, y luego 4 cc. más. Se pasa la solución a un tubo de centrífuga y el matraz se lava es-cuatro veces con pequeñas porciones de agua. El volumen final no debe ceder de 40 cc. Tras calentar a 90° se añade 8-10 gr. de ácido fosfo-24-túngstico suelto en 30-5 cc. de SO_4H_2 al 5 %. Se coloca en agua de hielo y se agita los minutos, manteniendo el tubo refrigerado, tras la cristalización del fosfotungstato de lisina, durante treinta minutos. Se centrifuga y el precipitado se lava con sol. 2 % de ácido fosfotúngstico en SO_4H_25 %. El fosfotungstato cristalino se suspende luego en 50-75 cc. de SO_4H_2 al 2 %. Se añade 50-75 cc. de una mezcla de 25 partes de éter, 20 de alcohol amílico y 1 de etanol, y se agita la suspensión hasta que se disuelve el fosfotungstato. El líquido se pasa a un embudo de bromo de 250 cc., se deja separar las capas y se recoge la acuosa en un segundo embudo de la misma capacidad. El resto se recoge en un erlenmeyer. El embudo se lava con 10-15 cc. de SO_4H_2 2 %. La solución acuosa del embudo segundo se extrae con nuevo disolvente y se vuelve a llevar la capa acuosa al embudo primero y el disolvente al erlenmeyer. Se repite otra vez la operación. La solución final de sulfato de lisina se lleva a un tubo de centrífuga fijando su pH en 5. Se añade 2 gr. de CO_3Ba y luego otras porciones iguales hasta que la reacción sea alcalina al tornasol. El precipitado se separa y lava. El filtrado se concentra a vacío hasta 200 cc. en presencia de 1 gr. de CO_3Ba. Al final se separa el precipitado y la solución de carbonato de lisina se concentra a baja temperatura hasta 30-50 cc. Se sigue luego la concentración en un matraz de 100 cc. hasta jarabe espeso. Se pasa éste a un erlenmeyer de 100 cc. y el matraz se lava con 3 cc. de agua y luego con 10 cc. de alcohol absoluto. Se reúnen los lavados en el erlenmeyer y se enfría, tras lo cual se añade un exceso ne ácido pícrico (purificado en alcohol). El picrato de lisina cristaliza inmediatamente. Se coloca en la nevera durante la noche, recogiendo luego el precipitado, que se lava con alcohol absoluto y éter fríos.

Lisina=0,39. Peso de picrato de lisina. P. f., 266°. Corrección de solubilidad en agua : 540 mgr. % cc. a 21-22°, 340 mgr. a 0°.-

Pesos obtenidos :

En caseína : 0,4178 gr., equivalente a 6,8 % de lisina.

En prótidos de almorta : 0,0963 gr. ; corresponde 1,6 % de lisina.

Madrid. Sección de Bioquímica del Instituto Español de Fisiología y Bioquímica.

BIBLIOGRAFIA

(1) SANTOS RUIZ, A., y PORTÚS SERRANO, J.—*Rev. Acad. Ciencias* 39, (1944).

(2) VILLAR PALASÍ, V.—*Anal. Real. Acad. Farm.* 13, 1 (1947).

(3) LÓPEZ BUSTOS, C.—Memoria Doctoral Facultad de Farmacia. Madr 1946, y *Rev. San. Hig. Publ.* 20, 1 (1946).

(4) CARPENTER, D. C.—*J. Am. Chem. Soc.* 53, 1812 (1931).

(5) CHERBULIERZ, E., y J. JEANNERAT.—*Helv. Chim. Acta*, 22, 952, 959 (193

(6) TRISTAN, G. R.—*Biochem. J.* 40, 721 (1946).

(7) POPE, C. G., y M. F. STEVENS.—*Biochem.*, J. 33, 1070 (1939).

(8) KLEIN.—«Handbuch der Pflanzen Analyse» IV-2, pp. 1.378.

(9) MARTÍN, A. J. P., y R. L. M. SYNGE.—*Biochem. J.* 35, 1358 (1941) y *Endeavour*, 6, 21 (1947).

(10) VILLAR PALASÍ, V.—*An. Real. Acad. Farm.* 13 (1947).

(11) KOSSEL, A.—*Z. physiol. Chem.* 25, 165 (1898).

(12) BLOCK, R. J.—*J. Biol. Chem.* 133, 67 (1940).

POLIORGANOSILOXANOS POR EL METODO GRIGNARD. I. SOBRE LA PREPARACION DEL CLORURO DE METILMAGNESIO, *por* J. INFIESTA *y* G. MARTÍN GUZMÁN.

SUMMARY

The preparation of the chloride of methyl magnesium under different experimental conditions is studied, while varying the concentration of CH_3Cl, flow current, time of reaction, magnesium used, etc., and giving the theoretical interpretation of the phenomena which take place during its formation. The action of this magnesian with silicon tethrachloride in the preparation of the chlorides of methyl silicon is also studied.

En la obtención de metilpolisiloxanos utilizando la síntesis de Grignard para la preparación de los metilclorosilanos, se requiere como fase previa la reacción entre un halogenuro de metilmagnesio el tetracloruro de silicio (1), sustituyéndose uno, dos o tres átomos de cloro por radicales metilo, y se origina una mezcla, en determinadas proporciones, según las condiciones, de los tres clorometilsilanos: metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano y trimetilclorosilano. El halogenuro de metilmagnesio empleado en la reacción con tetracloruro de silicio puede ser el ioduro, bromuro o cloruro. En vista de su mayor economía y de que, salvo dos excepciones en la bibliografía (2), en todos los trabajos consultados se utiliza bromuro o ioduro de metilmagnesio, decidimos emplear el magnesiano del cloruro de metilo.

Si bien en la literatura aparecen algunos trabajos donde se emplea el cloruro de metilmagnesio como medio para la preparación de diversas sustancias, no hemos encontrado nada que concretamente estudie las peculiares características que se observan en la formación de este magnesiano y que le diferencian en algunos aspectos de sus homólogos, el bromuro y ioduro de metilmagnesio.

Houben (3) utiliza el cloruro de metilmagnesio para la acetilación del terpineol, empleando cloruro de metilo líquido, enfriado con

(1) ROCHOW y GILLIAM.—*J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941), 798.
(2) GILLIAM.—*J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941), 801. U. S. P. 2.258.218 (1941).
(3) HOUBEN.—B. 39 (1906), 1748.

nieve carbónica, que vierte sobre el magnesio juntò con los otr cuerpos reaccionantes. Schmalfuss (4) describe la preparación de fenilmetilcarbinol a partir del CH_3MgCl y benzofenona. Sobre ma nesio activado con una escama de iodo y recubierto con éter ha pasar una corriente de cloruro de metilo lavado por sulfúrico co centrado, calentando a baño maría. Al cabo de tres horas se ha co sumido casi todo el magnesio; se forma un precipitado blanco qu pronto pasa a gris oscuro. Sobre esto añade la benzofenona y co sigue obtener un rendimiento de 98 % en el cuerpo final. Krause (5 en la preparación del plomo tetrametilo, reconoce la pequeña capa sidad de reacción del magnesio frente al cloruro de metilo. Reco mienda emplear magnesio en fino estado de división, manteniend la temperatura por debajo de 35° y agitando la mezcla mecánica mente. A partir de sus observaciones cree concluyente la presencia de magnesio dimetilo $Mg(CH_3)_2$ en el producto de reacción, así como el que frecuentemente y bajo conduciones no reproducibles con seguridad se separan cantidades importantes de eterato de cloruro de magnesio en el fondo del matraz, como una masa semisólida, graso oleosa. Fieser (6) indica que la dificultad experimentada al poner en marcha la reacción entre el cloruro de metilo y magnesio en solución etérea puede superarse adaptando al matraz de reacción una válvula de mercurio o mejor un refrigerante de nieve carbónica. Esto hace posible una alta concentración inicial de cloruro de metilo, favorable para la puesta en marcha de la reacción. L. Fieser y M. Fieser (7) ponen de manifiesto que así como el ioduro de metilo usualmente empieza a reaccionar con el Mg en uno o dos minutos y la producción del reactivo Grignard procede con vigorosa ebullición, en la reacción del cloruro de metilo y magnesio hay a menudo un largo período de inducción seguido por una lenta conversión aún con aplicación externa de calor. También Rudd y Turner (8) encuentran esta inercia del $ClCH_3$ a reaccionar con el Mg, a tal extremo que no han conseguido hacer reaccionar la mezcla de las halogenuros CH_3Cl y CH_3Br con Mg. Sin embargo, Gil-

(4) SCHMALFUSS.—*J. prakt. Chem.*, 108 (1924), 88.
(5) KRUSE.—B. 62 (1929), 1877.
(6) FIESER.—«Experiments in Organic Chemistry». 2.ª ed. D. C. Heath and Company. Boston and New York, 1941, pág. 407.
(7) L. FIESER y M. FIESER.—«Organic Chemistry». D. C. Heat and Company. Boston, 1944, pág. 152.
(8) RUDD y TURNER.—*J. Am. Chem. Soc.*, 133 (1928), 666.

ran y Varderwall (9), contrariamente a las indicaciones de Rudd y urner, logran obtener una mezcla de cloruro y bromuro de metil-agnesio en la acción simultánea de los respectivos haluros de me-to sobre magnesio, encontrando que el bromuro reacciona más fá-mente que el cloruro, y los mismos investigadores Rudd y Tur-r, en sus experiencias sobre la reactividad de mezclas de ha-genuros de alcohilo y arilo frente al magnesio, para proporcio-s de CH_3I y CH_3Cl que den la relación I/Cl=73/27, obtienen la actividad relativa $r(CH_3I)/r(CH_3Cl)=2,7/1$.

En las experiencias verificadas por nosotros se han estudiado al-unos factores que influyen predominantemente en la marcha de la acción y, por consiguiente, en la solubilidad final del magnesiano. xponemos a continuación un cuadro con los resultados obtenidos:

9) GILMAN y VARDERWALL.—*Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 135.

Magnesiano n.º	Productos iniciales (*)	Activación	Transcurso de la reacción	Duración total	Gasto del $ClCH_3$ l/h	Transformación del magnesio	Análisis de la solución etérea
1	57 gr. Mg N_1 1.000 cc. éter	$I_2+BrMgC_2H_5$	5 h. a baño maría. A las 7 h. adición de $BrMgC_2H_5$ Refrigerante de agua. Sin válvula de Hg.	8 h.	3	Incompleta	—
2	20 gr. Mg N_1 360 cc. éter	$I_2+BrC_2H_5$	Ligero efecto térmico desde el comienzo, durante 5½ h. Refrigerante de nieve carbónica. Sin válvula de Hg.	9 h.	2 (4½ h.) 5 (4½ h.)	Completa	—
3	2,5 gr. Mg N_4 100 cc. éter	—	No se ataca el magnesio	9 h.	4	Nula	—
4	3 gr. Mg N_1 150 cc. éter corriente de N_2	I_2	Adición del I_2 a las 6½ h. 1½ h. a baño maría. Refrigerante de nieve carbónica. Válvula de Hg.	9½ h.	3	Nula	—
6	1 gr. Mg N_3 200 cc. éter	—	Baño maría. Refrigerante de nieve carbónica. Válvula de Hg.	2 h.	3	Nula	—
7	1 gr. Mg N_3 100 cc. éter	I_2+ICH_3	Ligero efecto térmico. Sin baño maría. Refrigerante de agua. Válvula de Hg.	3 h.	3	Completa	4,44 gr/l.
8	1 gr. Mg N_2 100 cc. éter	I_2	1 h. a baño maría, sin efecto térmico. Refrigerante de agua. Válvula de	3 h.	3	Nula	—

9	1 gr. $Mg\ N_2$ 100 cc. éter	I_2 (exceso)	Baño maría, sin efecto térmico. Refrigerante de agua. Válvula de Hg.	3½ h.	3	Nula	
10	1 gr. $Mg\ N_3$ 100 cc. éter	I_2	20' a baño maría. Ligero efecto térmico. A las 2½ horas 20' a baño maría. Refrigerante de agua. Válvula de Hg.	3 h.	5	Completa	7,87 gr/l.
13	3,5 gr. $Mg.\ N_3$ 200 cc. éter	I_2	½ h. a baño maría. Ligero efecto térmico durante 3 h. Refrigerante de agua. Válvula de Hg.	6 h.	4	Completa	—
14	5 gr. $Mg\ N_1$ 150 cc. éter	I_2+ICH_3	Sin baño maría. Efecto térmico. Refrigerante de agua y válvula de Hg.	2½ h.	3	Completa	—
15	57 gr. $Mg\ N_3$ 1.000 cc. éter	I_2	Tres adiciones de I_2 a intervalos de 1 h. Ligero efecto térmico. Refrigerante de agua y válvula de Hg.	14 h.	4 (10 h.) 7 (4 h.)	Casi completa	104,8 gr/l.
16	125 gr. $Mg\ N_3$ 2.250 cc. éter	I_2+ICH_3	Efecto térmico durante 10 h. Sin baño maría. Refrigerante de agua y válvula de Hg.	23 h.	5	Completa	150,8 gr/l.
17	122 gr. $Mg\ N_3$ 2.000 cc. éter	ICH_3	Efecto térmico durante 9 h. Sin baño maría. Refrigerante de agua y válvula de Hg.	23 h.	6 (10 h.) 2 (13 h.)	Completa	168,3 gr/l.

Magnesiano n.º	Productos iniciales (*)	Activación	Transcurso de la reacción	Duración total	Gasto del $ClCH_3$ l/h	Transformación del magnesio	Análisis de la solución etérea
18	25 gr. Mg N_3 600 cc. éter	ICH_3	Efecto térmico durante 5 h. Refrigerante de agua y válvula de Hg.	15 h.	6 (3 h.) 4 (12 h.)	Completa	118,9 gr/l.
19	29 gr. Mg N_3 600 cc. éter	ICH_3	Idem	16 h.	5 (6 h.) 4 (10 h.)	Completa	119,6 gr/l.
21	44 gr. Mg N_3 800 cc. éter	ICH_3+$IMgCH_3$	Apreciable efecto térmico. Refrigerante de agua y válvula de Hg.	23 h.	6,5 (10 h.) 5 (13 h.)	Completa	200,5 gr/l. (550 cc. de sol.)
22	51 gr. Mg N_3 900 cc. éter	$IMgCH_3$	Ligero efecto térmico. Refrigerante de agua, sin válvula de Hg.	23 h.	5	Casi completa	102,5 gr/l. (750 cc. de sol.)
23	57 gr. Mg N_3 1.000 cc. étel	$IMgCH_3$+ICH_3	A las 2 h. adición del ICH_3. A las 5 h. nueva adición. Apreciable efecto térmico. Refrigerante de agua y válvula de Hg	22 h.	8 (10 h.) 5 (12 h.)	Completa	203,8 gr/l. (725 cc. de sol.)
24	64 gr. Mg N_3 1.500 cc. éter	ICH_3+$IMgCH_3$	Baño maría (1 h.). Apreciable efecto térmico durante 7 h. Refrigerante de agua y válvula de Hg.	16 h.	7,5	Completa	162,8 gr/l. (1.050 cc. de sol.)
25	70 gr. Mg N_3 1.500 cc. éter	ICH_3 (coloreado lig.)	Efecto térmico durante 7½ h. Refrigerante de agua y válvula de Hg.	11 h.	9 (8 h.) 4 (3 h.)	Completa	136,4 gr/l. (1.450 cc. de sol.)
26	75 gr. Mg N_3 1.400 cc. éter	ICH_3 (coloreado lig.)	Efecto térmico durante 8 h. Refrigerante de agua y válvula de Hg.	10 h.	7 (3 h.) 10 (7 h.)	Completa	157,7 gr/l. (1.350 cc. de sol.)

(*) La N con subíndice indica

Empleamos diversas clases de magnesio, en polvo, en cinta en virutas. El mejor resultado lo alcanzamos con magnesio n virutas delgadas, recientemente preparadas y conservadas fuera el contacto atmosférico. De esta forma su superficie es perfectamente brillante. El magnesio en polvo da lugar a un período de inducción mucho más largo, ya que su reactividad fácilmente se ve disminuída por la casi inevitable oxidación superficial con el tiempo. El magnesio en cinta bien lijado y desengrasado da también buenos resultados, si bien posee menos superficie de ataque, factor éste de importancia cuando como aquí, el magnesio presenta pequeña capacidad de reacción frente al halogenuro orgánico.

Así como el ioduro de metilo reacciona rápidamente con el magnesio, no ocurre lo mismo con el cloruro. Es notable la inercia que presenta este halogenuro frente al magnesio. En los intentos verificados para preparar el magnesiano sin activador alguno, tan sólo provocando una elevada concentración inicial de cloruro de metilo condensando los vapores con un refrigerante de nieve carbónica-acetona y manteniendo el matraz de reacción a suave temperatura, no pudimos observar ni indicios de reacción al cabo de nueve horas. Empleamos como activadores el iodo metálico, bromuro de etilo, ioduro de metilo e ioduro o bromuro de metilmagnesio —preparado inmediatamente antes de ser utilizado— bien solos o combinados como se indica en el cuadro precedente.

El iodo, por ejemplo, administrado sublimando una escama sobre el mismo magnesio en seco o bien adicionado directamente a la mezcla magnesio-éter nos ha dado diferente resultado según la clase de magnesio empleado. Con el magnesio N_1, en polvo, calentando a baño maría, no conseguimos cebar la reacción ni aun después de cinco horas de pasar corriente de CH_3Cl, para cantidades de magnesio no superiores a 1 gr. Si se emplea el iodo en exceso, actúa de anticatalizador, como comprobamos en el magnesiano número 9, no declarándose la reacción. Por el contrario, con el magnesio N_3, en virutas, es suficiente unos veinte a treinta minutos de suave calentamiento para que se ponga en marcha la reacción, después de añadir el iodo.

La combinación de una escama de iodo y una pequeña cantidad de solución etérea del bromuro de etil magnesio resultó muy eficaz, comenzando a hervir tumultuosamente la mezcla sin necesidad de haber calentado previamente, y continuando la transformación su cur-

so normal. También la combinación iodo-bromuro de etilo es igu
mente activa, comenzando rápidamente la reacción y se manti
apreciable efecto térmico hasta el fin. La necesidad de no intro
cir en la solución etérea del magnesiano otro radical distinto
grupo metilo, nos llevó a empleo del ioduro de metilo como acti
dor. La mezcla iodo-ioduro de metilo, como puede juzgarse en
magnesianos número 7, 14 y 16 del cuadro anterior, es muy efic
provocando casi instantáneamente un efecto térmico apreciab
Tampoco es necesario calentar previamente el matraz de reacci
Si se emplea ioduro de metilo totalmente incoloro, es necesario
lentar suavemente hasta que se declare la reacción, mas si está
geramente descompuesto la reacción comienza instantáneament
utilizamos en todos estos casos magnesio N_3 en virutas. La adici
de 1 a 5 c. c. de ioduro de metilmagnesio junto al ioduro de meti
activa inmediatamente la reacción. Sin embargo, empleando sólo
ioduro de metilmagnesio se alarga el período de inducción de u
y media a dos horas.

Una vez puesta en marcha la reacción, transcurre ésta lentame
te con ligero efecto térmico, y el grado de transformación del ma
nesio depende del tiempo de reacción, así como de la concentraci
de cloruro de metilo en la solución etérea. La evolución del magn
siano comienza formándose una turbidez blanca que lentamente
transforma en un precipitado gris a medida que se va desintegra
do el magnesio. Cuando todo el magnesio ha desaparecido, aparen
temente, queda un precipitado gris oscuro en cantidad que depend
de las condiciones de reacción, y la solución opalescente caract
rística.

Una elevada concentración de cloruro de metilo en la soluci
etérea se obtiene con ayuda de una pequeña sobrepresión (20-30 m
límetros Hg), acortándose considerablemente el tiempo que tarda
desaparecer el magnesio, así como la cantidad de precipitado gr
que permanece insoluble, se hace menor. La influencia que en la s
lubilidad del magnesiano ejerce el hecho de mantener una pequeñ
sobrepresión de cloruro de metilo puede verse en los magnesiano
números 21 y 22 del cuadro anterior. De todo el tiempo que hem
empleado en la transformación parecen ser decisivas las diez prim
ras horas, para cantidades de magnesio no superiores a 125 gr., co
un gasto máximo de cloruro de metilo aproximado de 9 l/h.
partir de este momento, en que el magnesio ha desaparecido ya,

efecto térmico se anula casi totalmente y el resto del tiempo hasta las veintitrés horas—duración máxima de nuestras experiencias—ejerce poca influencia sobre la solubilidad final del magnesiano, operando a estas pequeñas sobrepresiones. Si no se mantiene una adecuada concentración de cloruro de metilo en la solución etérea no sólo se alarga considerablemente el período de transformación del magnesio, sino que el precipitado gris es más abundante y la concentración de la solución en magnesiano disminuye.

Admitiendo las ideas de Grignard (10) sobre la preparación de magnesianos derivados de halogenuros orgánicos refractarios a la formación de estos compuestos órgano-metálicos, en líneas generales los fenómenos que ocurren en la constitución del cloruro de metilmagnesio se deberían a que el eterato de este magnesiano es difícilmente soluble en el medio reaccionante y a que las primeras moléculas de aquél que se forman cubren los puntos de ataque del metal e impiden que continúe la reacción. La adición de un halogenuro que reaccione vivamente con el magnesio, dando un magnesiano muy soluble, actúa limpiando constantemente la superficie del metal, activando las moléculas del otro halogenuro y dando lugar a eteratos magnesianos bimoleculares mixtos, en nuestro caso

$$IMgCH_3,\ ClMgCH_3,\ [(C_2H_5)_2O]_n$$

más solubles que el magnesiano buscado. Según Grignard, los mejores rendimientos se obtienen cuando la cantidad del halogenuro activante—ioduro de metilo aquí—alcanza por lo menos a una molécula por agrupamiento magnesiano a engendrar. Sin embargo, nosotros hemos apreciado que a partir de un límite inferior en la cantidad de ICH_3 no influye en el rendimiento final, de modo apreciable, emplear más o menos de este halogenuro. Análogas solubilidades se obtienen activando con 4 cc. que con 10 cc. de ICH_3 para cantidades muy parecidas de magnesio. Parece, según esto, que el papel del ioduro de metilo es simplemente de catalizador. Puesta en marcha la reacción, transcurre por sí misma y una vez desaparecido el ICH_3, es el cloruro de metilo quien sigue reaccionando durante varias horas. No creemos que el cloruro de metilo sea precisamente «refractario» a la formación de su magnesiano. Ni tampoco que su eterato sea insoluble en el medio reaccionante. En general, los

(10) GRIGNARD.—*Compt. Rend.*, 198 (1934), 625.

eteratos de magnesianos son sustancias cristalinas, que se han aisl do y caracterizado en diversos casos. El precipitado blanco que forma previamente en la obtención de los tres halogenuros de meti magnesio y que se va redisolviendo con más dificultad desde el iod ro, que lo hace con rapidez, hasta el cloruro, no es cristalino en ap riencia, sino coposo, amorfo. Posee las características observad por Tschelinzeff (11) en los precipitados que se forman al prepara magnesianos en disolventes inertes, catalizando con un poco d éter o de una amina terciaria. Las combinaciones órganomagnési cas formadas en estas condiciones se separan en forma de copos blan cos, cuya composición corresponde a la fórmula sencilla

$$R—Mg—X$$

y deben ser designadas como «combinaciones órganomagnésicas individuales». Por otro lado, añadiendo unos centímetros cúbicos de solución etérea de ioduro de metilmagnesio recién formado sobre éter anhidro frío, se forma un precipitado coposo, blanco, que al cabo de cierto tiempo se ha redisuelto completamente. En el caso del cloruro este precipitado tarda mucho tiempo en disolverse.

De los anteriores hechos experimentales deducimos que, en el caso de los halogenuros de metilmagnesio, y en especial en el del cloruro, la unión de las moléculas de éter al halogenuro de metilmagnesio individual R—Mg—X para formar el eterato soluble

$$XMgCH_3, [(C_2H_5)_2O]_n$$

requiere un tiempo determinado, durante el cual las moléculas R—Mg—X quedan dispersas en el éter sencillamente y son susceptibles de ser reprecipitadas mientras no constituyan el eterato. La facilidad de formación del eterato depende de la naturaleza del halogenuro orgánico, siendo máxima para el ICH_3 y mínima para el $ClCH_3$, así como de la solubilidad de la combinación individual $X—Mg—CH_3$, máxima para el $I—Mg—CH_3$ y mínima en el caso del $Cl—Mg—CH_3$. La pequeña solubilidad de este último compuesto en éter, aumentada por una elevada concentración de cloruro de metilo en la solución como hemos visto, hace que a medida que el magnesio se va desintegrando por el ataque del $ClCH_3$, el precipita-

(11). TSCHELINZEFF.—B. 37 (1904), 2081, 4538.

o blanco, coposo de $Cl—Mg—CH_3$, se va mezclando con polvo de nagnesio finísimamente dividido, haciéndose por esto cada vez más nsoluble y formándose un precipitado gris homogéneo, cuya for-nación se favorece inevitablemente por la necesaria agitación enér-ica que hay que mantener. Este precipitado gris, convenientemen-e aislado y relavado varias veces con éter anhidro, expuesto al aire lanquea y con el agua reacciona violentamente, desprendiéndose ases con el típico olor a hidrocarburo, quedando un precipitado ge-atinoso soluble en ácido clorhídrico diluído. Probablemente la hi-rólisis del $Cl—Mg—CH_3$ proporciona un medio ácido suficiente ara que junto al desprendimiento de etano se descargue el magne-io finísimamente dividido e íntimamente mezclado con aquél :

$$2CH_3MgCl + 2H_2O \rightarrow CH_3—CH_3 + 2ClMgOH + 2H^+$$
$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{++} + H_2$$

No hemos investigado la presencia de magnesio dimetilo en la olución, el cual debe formarse con arreglo al equilibrio de descom-osición :

$$2RMgX \rightleftharpoons Mg(R)_2 + X_2Mg$$

eacción general establecida por Schlenk (12) para las soluciones de nagnesianos. Los trabajos de W. Schlenk jun. (13) demuestran que n el caso de ser R un grupo CH_3 es mínima la cantidad de mag-nesio dialquilo presente, mientras que la influencia del cloro respec-o de los otros halógenos se hace más notable, pues debido a la pe-ueña solubilidad del cloruro magnésico en éter, se separa poco a oco, por lo cual el equilibrio se desplaza hacia el lado del magne-io dialquilo.

También con arreglo a esta otra reacción generalmente admiti-la (14) :

$$Mg + XR \rightarrow XMgR$$
$$XMgR + XR \rightarrow X_2Mg + R—R$$

náloga a la síntesis de Wurtz, debiera aparecer Cl_2Mg en la mezcla

(12) SCHLENK.—B. 62 (1929), 920.
(13) W. SCHELENK, jun.—B. 64 (1931), 734.
(14) F. RUNGE.—«Organometallverbindungen».—Stuttgart, 1932, pág. 3.

reaccionante, si bien sólo las combinaciones iodadas la verifican e pecialmente. Sin embargo, no hemos encontrado cantidad apreci ble de cloruro magnésico en el precipitado gris que queda al fin aunque con un reposo prolongado de la solución de cloruro de m tilmagnesio, en atmósfera inerte, se separan unas costras blanca solubles en agua. El cloruro magnésico es insoluble en nitrobenc no, sustancia de elevado momento dipolar ($\mu \cdot 10^{18} = 3{,}90$), mientr que los halogenuros de metilmagnesio sólidos se disuelven perfe tamente en este disolvente, según hemos encontrado experimenta mente. El precipitado gris de que hablamos se disuelve claramer te en nitrobenceno.

Acerca de la diferencia de solubilidad en éter de los órganomag nesianos individuales $IMgCH_3$ y $ClMgCH_3$ es de notar la diferen cia que existe en los momentos dipolares de los halogenuros de me tilo con relación al éter, cuyas moléculas presentan pequeña pola ridad:

	$\mu \cdot 10^{18}$ (Landolt)	$\Delta\mu$
$ClCH_3$	1,97	0,83
$BrCH_3$	1,82	0,68
ICH_3	1,66	0,52
$(C_2H_5)_2O$	1,14	0,00
$NO_2C_6H_5$	3,90	2,76

La polaridad de las combinaciones órganomagnesianas individuales de los haluros seguirá probablemente una variación análoga, siendo máxima la diferencia entre los momentos del cloruro de metilmagnesio y del éter, factor que influiría en la mínima solubilidad del cloruro respecto del ioduro. La facilidad con que se disuelve el cloruro de metilmagnesio en nitrobenceno, sustancia de elevado momento dipolar, y que, por tanto, ha de manifestar elevadas fuerzas intermoleculares de orientación respecto de las también polares moléculas CH_2—Mg—Cl, tal vez nos explique el hecho de que una elevada concentración de cloruro de metilo en la solución etérea, además de favorecer la velocidad de reacción con el magnesio, aumente la solubilidad del citado órganomagnesiano, puesto que en dichas condiciones existirán fuerzas intermoleculares más in-

ensas que en soluciones diluídas o en éter puro. Experimentalmente es posible hacer desaparecer el magnesio y obtener soluciones de diversa concentración en magnesiano alterando la concentración del cloruro de metilo en la solución.

Parte experimental

Preparación del magnesiano

Para preparar el magnesiano se ha utilizado un matraz de tres bocas y fondo redondo, de diversa capacidad, según la cantidad de solución a obtener, al cual se adaptó un agitador mecánico con cierre de mercurio de 12 cm. de altura, a fin de que la capa de mercurio alcance altura suficiente para mantener una sobrepresión de 30 mm. Hg sin ceder; un refrigerante de 12 bolas cuando se refrigera con agua o bien refrigerante de serpentín especialmente adaptado a la refrigeración con nieve carbónica-acetona, según los casos. Por la tercera boca se introdujo el tubo aductor de cloruro de metilo, cuyo extremo sumergido en la solución se recubrió ajustadamente con papel de filtro para evitar taponamientos. El cloruro de metilo, procedente de una bala, se le hizo pasar a través de una torre de cloruro cálcico y un frasco lavador con sulfúrico concentrado, intercalando antes de introducirlo en el matraz de reacción un magistral con talato de butilo, previamente calibrado en litros/hora, para medir el gasto de corriente. En el extremo superior del refrigerante, protegido con un tubo desecador de potasa cáustica-cloruro cálcico, se adaptó una válvula de mercurio, con el fin de mantener una sobrepresión de 20-30 mm.

Se empleó éter redestilado rigurosamente anhidro. Antes de comenzar la operación se enjuagaron con este éter todas las partes del aparato de reacción para eliminar las películas de agua superficiales. Las virutas de magnesio se prepararon poco antes de empezar la operación, manteniendo una superficie perfectamente brillante.

Análisis

De los varios procedimientos que existen para la determinación cuantitativa de magnesianos, un excelente estudio de los cuales ha sido hecho por Gilman (15), hemos utilizado generalmente el método acidimétrico de Gilman (16) por su rapidez, y en nuestro caso buenos resultados, si bien en algunas ocasiones utilizamos el procedimiento iodométrico de Ribas y Tapia (17). En todos los análisis se han tomado 5 cc. de la solución etérea del magnesiano.

---

(15) Gilman.—*J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923), 150.
(16) Gilman.—*J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929), 1579.
(17) Ribas y Tapia.—Estos Anales (1936), 835.

Se ha empleado el siguiente dispositivo, que permite hacer la toma de mues sin dificultad :

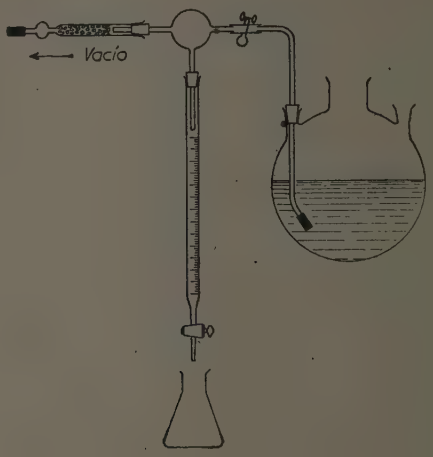


Figura 1

Tanto la bureta como la pipeta se secaron cuidadosamente con aire calient y se enjuagaron repetidamente con éter anhidro inmediatamente antes de verif car el análisis. En el método acidimétrico de Gilman empleamos como react vos ácido clorhídrico y sosa cáustica 0,2 N.

Constituído el magnesiano, se hizo reaccionar la solución etérea separada d residuo gris con tetracloruro de silicio, variando convenientemente las propor ciones de ambas sustancias para obtener distintos valores en la relación CH_3/S comprendidos entre 1 y 2,5, tales como 1, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,4.

Teóricamente la sustitución de los átomos de cloro por los grupos de metil que proporciona el magnesiano con arreglo a las reacciones siguientes :

$$SiCl_4 + \begin{cases} CH_3MgCl \rightarrow CH_3SiCl_3 + Cl_2Mg \\ 2CH_3MgCl \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + 2Cl_2Mg \\ 3CH_3MgCl \rightarrow (CH_3)_3SiCl + 3Cl_2Mg \\ 4CH_3MgCl \rightarrow (CH_3)_4Si + 4Cl_2Mg \end{cases}$$

mediante las cuales el producto de reacción es en todos los casos una mezcla de cloruro magnésico y de los clorometilsilanos, en diversa proporción según el número de moles de magnesiano adicionados. De los estudios matemáticos de Fuos (18) se deduce que en las reacciones competitivas que tienen lugar entre una molécula AX_4 con otras moléculas RY capaces de sustituir sucesivamente los átomos X por radicales R, la probabilidad de una reacción determinada de las cuatro posibles se ve aumentada cuando el reactivo RY se encuentra lige

(18) Fuoss.—*J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943), 2406.

amente en exceso con arreglo a la proporción teórica que corresponda al caso. La producción de dimetilclorosilano, por ejemplo, es predominante cuando la relación CH_3/Si está comprendida entre 2,0 y 2,3. De cualquier forma la posibilidad de que en todos los casos tengan lugar las cuatro reacciones competitivas hacen imposible la obtención directa de especies puras, preparándose en la realidad mezclas de los clorometilsilanos, de diversa composición.

La reacción entre el tetracloruro de silicio y el cloruro de metilmagnesio es fuertemente exotérmica. Gilliam (19) verifica la reacción a la temperatura ambiente, añadiendo lentamente el magnesiano. Operando de esta forma se producen elevadas pérdidas de éter y quedan compactas masas de cloruro magnésico que embeben la solución de clorometilsilanos y que hacen muy laboriosa la separación de éstos, bien sea por centrifugación o bien utilizando un dispositivo de filtración-extracción continua. En el primer caso la forzosa exposición al aire de la solución etérea de los clorometilsilanos hidroliza parte considerable a los respectivos metilsilanoles, cuya ulterior y rápida condensación deja productos resinosos al intentar separar por destilación los metilclorosilanos. Además, el continuo espesamiento de la masa reaccionante hace muy dificultosa, sino imposible, la agitación, localizándose zonas de reacción que hacen más incontrolable aún la reacción CH_3/Si deseada.

Empleando un dispositivo de filtración-extracción continua la separación de la solución etérea de metilclorosilanos, si bien se hidroliza mucho menos, puesto que no se expone al contacto atmosférico, es mucho más lenta. Utilizando cantidades del orden de los 250 cc. de tetracloruro de silicio en la reacción, al cabo de diez días de extracción conseguimos un rendimiento en los metilclorosilanos separados de 67 % tan sólo.

Cuando la reacción entre el magnesiano y el tetracloruro de silicio se verifica a baja temperatura, por ejemplo — 20°, la agitación se normaliza, aunque subsisten las restantes dificultades. Por otro lado, dada la rapidez con que pueden obtenerse por el método directo de reacción entre el cloruro de metilo y silicio metálico (20) mezclas de metilclorosilanos, cuyo ulterior tratamiento de separación conduce a las especies puras, decidimos utilizar directamente las soluciones etéreas de los metilclorosilanos y preparar por hidrólisis directa (21) productos de condensación inicial cuyo estudio, así como el de los cuerpos resultantes de adecuado tratamiento térmico a partir de aquéllos será objeto de posterior comunicación.

Instituto «Alonso Barba»
Sección de Plásticos del
Patronato J. de la Cierva de Investigaciones Técnicas.

(19) GILLIAM.—Loc. cit.
(20) ROCHOW. *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945), 963.
(21) ROCHOW y GILLIAM.—Loc. cit., pág. 800.

BIBLIOGRAFIA

ANÁLISIS INORGÁNICO CUALITATIVO.—Segunda edición, 1948, por el Profeso *R. Montequi.*

El estado actual de la Química Analítica requiere para su estudio científico, es decir, para formar buenos analistas—no practicones—, el conocimiento fundamental de las teorías modernas de la Química, de la Física y de la Físico-Química, sin los cuales sería muy difícil explicarse todos los procesos, reacciones y métodos analíticos. El Prof. Montequi, persona tan destacada en este campo de la Química Analítica, así lo ha comprendido, y en la segunda edición de su magnífica obra *Análisis Inorgánico cualitativo,* mantiene, con adiciones, en su primera parte, estos fundamentos científicos descritos con la mayor sencillez, pero con pasmosa claridad.

Aparte de la crítica tan favorable que en su día se hizo de la primera edición, tan conocida por todos los químicos españoles, y que tan sólo en dos años ha sido agotada, hemos de hacer resaltar que en esta segunda edición deja de incluir la muy ingeniosa marcha analítica de aniones frecuentes y no frecuentes ideada por el propio autor, la cual arroja múltiples y valiosísimos detalles e ideas de gran interés para complicados problemas analíticos, pero que no son de fácil y cómodo empleo para un principiante. Por eso acepta la más sencilla y factible sistematización de aniones reconocida por la mayoría de los grandes tratadistas en esta rama de la Química, cuya base es la antigua sistemática de Bunsen y de Fresenius, haciendo así posible su aplicación inmediata a todos los problemas que se presentan en nuestros laboratorios docentes, ya que en ella se emplean reactivos baratos y de fácil adquisición.

Por otra parte, en esta segunda edición se incluyen una serie de reactivos y reacciones analíticas modernas perfectamente clasificadas en las normas del segundo «Informe de la Comisión Internacional de Reactivos», y además recoge aquellas interesantes reacciones propuestas por autores españols y publicadas en estos ANALES, que le dan a la obra un carácter altamente simpático al reflejar con ello el prometedor estado actual de la Química Analítica Española.

F. B. M.

LOS HIDRUROS DE BORO Y ALGUNOS COMPUESTOS AFINES,

por el Prof. H. J. EMELÉUS (*).

Los hidruros de boro ocupan un lugar único entre los compuestos inorgánicos por la variedad de sus reacciones y por los problemas estructurales especiales, que presentan tanto ellos como sus derivados. Las investigaciones clásicas del difunto Profesor A. Stock, con el cual tuve el privilegio de trabajar hace unos veinte años, son muy conocidas. Debemos a su escuela no solamente la caracterización primera de estas sustancias y el estudio de la posibilidad de sus reacciones importantes, sino también el desarrollo de la técnica especial de vacío, que es todavía una parte esencial de cualquier investigación en este campo. Omitiendo mucho de la labor primitiva sobre la materia de esta disertación y concretándonos a los progresos más recientes, creo puedo dar una descripción mejor, químicamente, de los hidruros de boro, como se encuentra en la actualidad, y de los problemas que quedan todavía por ser resueltos.

Los hidruros de boro fueron preparados primeramente por descomposición de los boruros con ácidos. En el trabajo de Stock, el boruro de magnesio y el ácido clorhídrico o fosfórico reaccionan produciendo, como producto principal, tetraborano, B_4H_{10}, mezclado con cantidades pequeñas de B_5H_9, B_6H_{10} y $B_{10}H_{14}$. La reacción da un resultado pobre, y es difícil separar unos productos de los otros y de indicios de sustancias, tales como el hidruro de silicio, procedente de impurezas de los materiales iniciales de esta preparación. En esta reacción, el hidruro más simple, diborano, no se puede obtener porque se descompone rápidamente por el agua. Stock identificó seis hidruros volátiles, en total, cuyas fórmulas y propiedades físicas están expuestas en la tabla I. El diborano fué preparado por descomposición térmica del tetraborano a 120°. Algunos hidruros, no volátiles, son descritos por Stock, pero éstos son todos complejos y no saturados, y no han sido estudiados recientemente.

(*) Segunda conferencia, pronunciada en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Traducción de D. García Martín.

TABLA I

Propiedades físicas de los hidruros de boro.

Nombre	Fórmula	P. fus. (°C)	P. eb. (°C)	P. v.
Diborano	B_2H_6	—165,5	—92,5	
Tetraborano	B_4H_{10}	—120	18	
Pentaborano estable	B_5H_9	— 46,6	48	
Pentaborano inestable	B_5H_{11}	—123	63	
Hexaborano	B_6H_{10}	— 65		p. v. 0° : 7,2 mm
Decaborano	$B_{10}H_{14}$	99,7	213	

En 1931, A. B. Burg y H. I. Schlesinger, trabajando en Chicago, publicaron un método de preparación del diborano, que hizo esta sustancia mucho más asequible. Consistía en la reacción entre el hidrógeno y el tricloruro de boro en una descarga eléctrica pasando una mezcla de ambos a través de una descarga y a una presión aproximada de 10 mm. En estas condiciones se forma algo B_2H_5Cl, que fué extraído por enfriamiento del chorro de gas separado del HCl, y se descompuso a temperatura ambiente en tricloruro de boro y diborano. Una reacción parecida ocurre con el tribromuro de boro, siendo más fácil en este caso la separación del diborano.

$$6\ B_2H_5Cl = 5\ B_2H_6 + 2\ BCl_3.$$

Hasta hace poco éste ha sido el mejor método de preparación, pero en los últimos años fué descrito un método nuevo por A. E. Finholt, A. C. Bond y H. I. Schlesinger, el cual posee toda la sencillez de una reacción de Grignard. Indican que conduce casi a resultados teóricos, y consiste en la reacción entre hidruro de aluminio y litio (la preparación del cual se describe más adelante) y tricloruro de boro, en solución etérea. Estas sustancias reaccionantes se mezclan a temperatura baja, y la reacción ocurre suavemente aumentando la temperatura hasta la ambiente.

$$3\ LiAlH_4 + 4\ BCl_3 \rightarrow 3\ LiCl + 3\ AlCl_3 + 2\ B_2H_6.$$

Como este método y el servirse de descargas eléctricas dan sola

mente diborano, es necesario desarrollar algún procedimiento para preparar los otros hidruros a partir del más simple. Resulta una serie compleja de equilibrios comprendiendo los hidruros variantes que éste permite obtener. El diborano, por ejemplo, circulando por un tubo caliente a 300°, mediante una bomba, da ampliamente una mezcla de B_5H_9 y B_5H_{11}, que se pueden condensar del chorro de gas como están formados. Procedimientos similares son ventajosos para preparar los otros hidruros, con excepción del B_6H_{10}, que aún se prepara mejor por el método de Stock. Poco se sabe sobre el mecanismo de estas reacciones, que conducen a la interconversión de los hidruros, pero probablemente implican radicales libres, como BH_3.

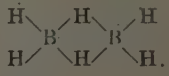
En trabajos primitivos de Stock se descubrieron ciertas reacciones, comunes a todos los hidruros. Así, por ejemplo, todos se descomponen térmicamente en boro e hidrógeno a temperatura del rojo. Todos se oxidan muy pronto, y la inflamabilidad tiende a aumentar con el crecimiento del peso molecular. Todos los hidruros pueden ser hidrolizados, aunque en grados que difieren muy considerablemente en cada caso. El diborano es hidrolizado inmediatamente por el agua; B_4H_{10} y B_5H_{11} se hidrolizan pronto totalmente; mientras que B_5H_9, B_6H_{10} y $B_{10}H_{14}$ lo hacen completamente sólo con alguna dificultad. Los hidruros reaccionan también rápidísimamente con halógenos libres, y menos rápidamente, con haluros de hidrógeno, formando productos de sustitución.

Entre las reacciones estudiadas más recientemente, aquéllas que conducen a los hidruros de boro alcohil-sustituídos, tienen una relación importante con el problema de la estructura, que será discutido más tarde. La mayor parte del trabajo se refiere al diborano, del cual se obtienen cuatro derivados metil-sustituídos por reacción con borotrimetilo a temperatura ambiente. Otros diboranos alcohil-sustituídos son preparados por reacciones análogas. Los cuatro derivados metílicos obtenidos son: 1-metil-, 1,1-dimetil-, 1,2-trimetil- y 1,1,2,2-tetrametildiborano. Estos pueden ser caracterizados por medio de los ácidos metil-sustituídos, formados por hidrólisis. El 1,2-dimetildiborano no se forma, y tiene que ser obtenido a partir del derivado monometílico como sigue:

$$2MeBH_2BH_3 + 2Me_2O \rightarrow 2H_3B.OMe_2 + MeBH_2BH_2Me.$$

Más importante es el hecho de que no se formen diboranos pen-

ta- o hexa-sustituídos, lo cual, discutido más tarde junto con otros hechos, indica que dos de los átomos hidrógeno son diferentes de los restantes. Se les cree, en efecto, comprometidos en el enlace de los dos átomos de boro:



La reacción del diborano con el alcohol metílico difiere esencialmente en que la solución del enlace boro a boro ocurre con formación de dimetoxiborina, $BH(OMe)_2$, la cual, así como otros muchos derivados sustituídos de hidruro de boro, desproporciona muy rápidamente. Las determinaciones del peso molecular no dejan duda de que el $BH(OMe)_2$ es un derivado del BH_3, al cual le ha sido aplicado el nombre de borina. Las reacciones con acetaldehido y acetona son algo similares:

$$4\ CH_3—CHO + B_2H_6 = 2\ BH(OEt)_2$$
$$4\ COMe_2 + B_2H_6 = 2\ BH(OPr^i)_2.$$

Otros avances importantes, conseguidos principalmente por H. I. Schlesinger y sus colaboradores en los laboratorios de Chicago, han condensando también borina cíclica, que, sin embargo, no puede ser preparada en estado libre. La densidad de vapor del diborano está de acuerdo con la fórmula B_2H_6, y no da (en tanto que responda la precisión de las medidas) ninguna indicación sobre la disociación $B_2H_6 \rightleftharpoons 2BH_3$. El radical BH_3 tiene, sin embargo, una tendencia fuerte a aceptar un par de electrones de un grupo donador adecuado, dando un enlace coordinado. El compuesto $H_3B \leftarrow OMe_2$, éter-borina dimetílico, proporciona un ejemplo de este tipo de comportamiento. Otro ejemplo muy adecuado es la carbonil-borina, gas de punto de ebullición —64°, que se forma cuando el diborano y el monóxido de carbono son calentados juntamente, bajo presión, a 100°. Se establece un equilibrio: $B_2H_6 + 2CO \rightleftharpoons 2BH_3CO$, y el nuevo compuesto puede ser aislado enfriando rápidamente la mezcla. Se disocia a temperatura ambiente. La unión boro-carbono es débil, y el monóxido de carbono es, en efecto, desplazado por tratamiento de la carbonil-borina con trimetilamina, cuando se forma un nuevo compuesto de coordinación borina-trimetilamina ($H_3B \cdot NMe_3$). Este es mucho más esta-

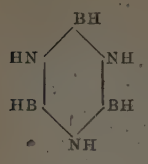
ble. Los diboranos metilados reaccionan de manera análoga, formando $MeH_2B \cdot NMe_3$ y $Me_2HB \cdot NMe_3$. Un derivado similar de la borina, aunque menos estable, $H_3B \cdot CNMe$, se forma en la reacción del diborano con cianuro de metilo.

Las reacciones de los hidruros de boro con amoníaco se encontraban entre las estudiadas detalladamente por Stock. Se forman en todos los casos compuestos de adición de amoníaco. Las cantidades de amoníaco adicionadas dependen muchísimo de las condiciones; las siguientes son las composiciones aproximadas de los compuestos, formados en la proximidad o por debajo de la temperatura de liquefacción del amoníaco. En el caso del B_6H_{10} no ha sido descrito hasta aquí ningún amoniacato.

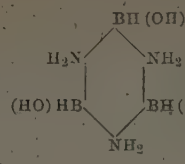
Hidruros	Compuestos
B_2H_6	$B_2H_6\ 2NH_3$
B_4H_{10}	$B_4H_{10}\ 4NH_3$
B_5H_9	$B_5H_9\ 4NH_3$
B_5H_{11}	$B_5H_{11}\ 2{,}7NH_3$
$B_{10}H_{14}$	$B_{10}H_{14}\ 6NH_3$

En general, estas sustancias son de tipo salino (*salt-like*); y en el caso del derivado del diborano, Stock formuló el amoniacato como una sal de diamonio, $B_2H_4 2NH_4$. Pero ahora resulta que el tratamiento de la sal pura con sodio, en solución de amoníaco líquido, produce un equivalente de hidrógeno por molécula gramo, mostrando, más propiamente, que la fórmula verdadera es $(NH_4)(B_2H_6NH_2)$. Burg y Schlesinger sugirieron que aquél sea formulado como $NH_4(BH_3NH_2BH_3)$, fórmula que está de acuerdo con el modo de comportarse al ser calentado.

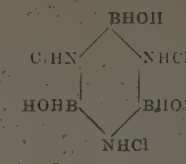
Los amoniacatos de B_2H_6, B_4H_{10} y B_5H_9, calentados a 200° durante unas horas, pierden hidrógeno y producen un compuesto volátil, $B_3N_3H_6$ (borazol). El mismo compuesto se forma también cuando el diborano y amoníaco son calentados a 200°. Ha sido demostrado, por estudios de difracción electrónica, que posee estructura cíclica (I), y la semejanza evidente con el benzol es confirmada no solamente por sus propiedades físicas (p. eb.: +53°) y estabilidad, sino también por algunas de sus reacciones.



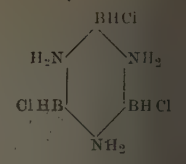
(I)



(II)

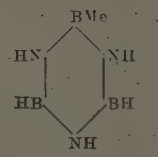


(III)



(IV)

Los derivados de adición o sustitución del borazol pueden ser preparados rápidamente. Así, por ejemplo, con agua fría de hielo resulta el compuesto $B_3N_3H_6\,3H_2O$ (II), que forma con ácido clorhídrico anhidro el $B_3N_3H_3Cl_3\,3H_2O$ (III). El mismo borazol da lugar con ácido clorhídrico al $B_3N_3H_9Cl_3$ (IV). Cuando en lugar del diborano se emplea un diborano metilado, en la reacción con amoníaco, se forman de nuevo compuestos análogos a los amoniacatos del diborano. Estos, al calentar a 200°, forman aminodimetil-borina y una mezcla de $B_3N_3H_6$, $MeB_3N_3H_5$, $Me_2B_3N_3H_4$ y $Me_3B_3N_3H_3$; las fórmulas de los tres últimos compuestos, dadas más abajo, demuestran ser B-metil-borazoles:



De modo semejante, comenzando con una mezcla de diborano, amoníaco y metilamina, y calentando a 200°, se forman los tres derivados $N\text{-}MeB_3N_3H_5$, $N\text{-}Me_2B_3H_4$ y $N\text{-}Me_3B_3N_3H_3$, en los cuales los átomos de hidrógeno, ligados a los átomos de nitrógeno, son reemplazados sucesivamente.

Un breve paso, a partir de lo expuesto anteriormente, es la reacción de la fosfina con el diborano; se encuentra que se produce un fosfinato, $B_2H_6\,2PH_3$. En general, las sales de fosfonio liberan fosfina cuando son disueltas en amoníaco líquido, y como el compuesto $B_2H_6\,2PH_3$ no libera fosfina en estas condiciones, es dudoso que pueda ser formulado como $PH_4(BH_3PH_2BH_3)$. Sin duda, no da origen al compuesto $B_3P_3H_6$ cuando es calentado.

Llegamos ahora al último y, en muchas direcciones, más interesante grupo de derivados de los hidruros de boro: aquéllos que contienen átomos metálicos. Stock fué el primero en descubrir derivados metálicos del diborano, que reaccionó con amalgamas de

potasio o calcio. Se formaron los derivados estables, no volátiles, $K_2B_2H_6$ y CaB_2H_6, que fueron tenidos, por su carácter, como semejantes a las sales (*salt-like*). Esto es una idea muy plausible, pues si el B_2H_6 gana dos electrones para formar el ión $(B_2H_6)^{2-}$, tendrá éste una estructura electrónica saturada, similar a la del metano, y debiera ser especialmente estable.

El descubrimiento de nuevos derivados metálicos del diborano es mucho más reciente. Fué en 1940 cuando Burg y Schlesinger anunciaron el primero de los, así llamados, borohidruros. Tres de estos compuestos, $LiBH_4$, $Be(BH_4)_2$ y $Al(BH_4)_3$, fueron descritos entonces totalmente; no obstante, se conoce la existencia, con certeza, de otras sustancias similares. Se obtienen en la reacción entre el diborano y el alcohilo del metal. Por ejemplo:

$$2LiC_2H_5 + 2B_2H_6 = 2LiBH_4 + (C_2H_5)_2B_2H_4 .$$

Las propiedades físicas de los tres borohidruros, que se reúnen en la tabla siguiente, muestran que el compuesto de litio es una sustancia de p. fus. elevado, hecho que sugiere un tipo iónico de enlace. El compuesto de aluminio es volátil y evidentemente covalente; y el de berilio, de propiedades intermedias.

Compuestos	P. fus. °C	P. eb. °C
$LiBH_4$	275°	—
$Be(BH_4)_2$	—	91,3
$Al(BH_4)_3$	—65,4	44,5
B_2H_6	—165,5	—92,5

Algún indicio en lo que se refiere al mecanismo de formación de estas sustancias se ha obtenido por el aislamiento de ciertos compuestos intermedios. Así, en la reacción entre el diborano y el triliodimetilo, puede ser aislado el borohidruro metilberílico $(H_3BeBH_4$. Otro producto interesante es el compuesto $BeBH_5$, cuya estructura no es conocida. Se dice que el diborano y el cincometilo forman una sustancia similar: $ZnBH_5$.

Hay marcadas diferencias en la reactividad de estos borohidruros. El derivado de litio, por ejemplo, es estable en aire seco, pero

los de berilio y aluminio se inflaman. Todos son rápidamente hidrolizados, y así reflejan la inestabilidad del diborano mismo en presencia de agua. Reaccionan también con el cloruro de hidrógeno, formándose hidrógeno, diborano y el haluro del metal. El borohidruro de litio es inerte respecto a la trimetilamina, pero los borohidruros de berilio y aluminio forman trimetilamina-borina. El borohidruro de litio experimenta una reacción cuantitativa con trifloruro de boro, en la forma de su complejo con el éter, $Et_2O \cdot BF_3$, formando diborano:

$$3LiBH_4 + BF_3 = 2B_2H_6 + 3LiF.$$

La persistencia del radical BH_4, como unidad en una reacción, es ilustrada por la formación del borohidruro de litio, de tipo salino (*salt-like*), en la reacción entre el litioetilo y el borohidruro de aluminio:

$$6LiC_2H_5 + 2Al(BH_4)_3 = 6LiBH_4 + Al_2(C_2H_5)_6 .$$

Uno de los borohidruros inestables, cuya existencia ha sido sugerida, es el del galio, formado por interacción del diborano y galiotrimetilo. No ocurre reacción alguna al mezclarse, pero después de algún tiempo tiene lugar súbitamente una reacción con desprendimiento de hidrógeno. Se cree es debido a las reacciones siguientes:

$$2Me_3Ga + 9B_2H_6 = 2Ga(BH_4)_3 + 6MeB_2H_5 ;$$

$$2Ga(BH_4)_3 = 2Ga + 3B_2H_6 + 2H_2 .$$

A -45° se forma el compuesto Me_2GaBH_4, que puede ser aislado.

Un compuesto, que es muy semejante en estructura a los borohidruros, es el hidruro de aluminio y litio, formado por la reacción, en éter, del hidruro de litio y el cloruro de aluminio:

$$4LiH + AlCl_3 = LiAlH_4 + 3LiCl.$$

Parece ser iónico, equivalente al borohidruro de litio. Químicamente se comporta como un agente reductor, con propiedades completamente anormales. Así, reduce los cloruros de elementos tales como el boro, silicio, germanio y estaño, a hidruros; y este parece ser el mejor método de obtener estas sustancias. También reduce haluros alcohilsustituídos a hidruros (*e. g.*: Me_2SnCl_2 +

$+LiAlH_4 \rightarrow LiCl + AlCl_3 + 2Me_2SnH_2$). Estas reacciones tienen lugar en solución etérea, a temperatura ambiente.

En el campo orgánico puede encontrar también aplicación especial, particularmente por no reducir enlaces dobles. Las siguientes son unas pruebas de su uso:

Compuesto reducido	Producto	Producción %
n-Heptaldehido	Alcohol *n*-heptílico	86
Crotonaldehido	Alcohol crotílico	70
Cloruro de benzoilo	Alcohol bencílico	72
Anhídrido ftálico	Alcohol ftalílico	87

El hidruro de galio y litio, $LiGaH_4$, se prepara por un método análogo.

La cuestión de la existencia de hidruros de otros elementos del grupo III, que son electrónicamente similares al boro, ha sido planteada para muchos años. La primera tal sustancia a preparar, el hidruro de galio, fué obtenida por Wilberg y Johannson. El galiotrimetilo e hidrógeno fueron conducidos a través de una descarga viva, y dieron una mezcla de productos, entre los cuales se encontraba el hidruro de galiotetrametilo, $Me_4Ga_2H_2$. Este reaccionó con trimetilamina, formando $GaMe_3 . NMe_3$ y el radical GaH_2Me, desproporcionado libremente en galiotrimetilo y digalano, Ga_2H_6. El punto de ebullición, extrapolado, de esta sustancia es 139°. Empieza a descomponerse en sus elementos a 130°.

El hidruro de aluminio, AlH_3, se forma cuando el hidruro de aluminio y litio o el hidruro de litio reaccionan con cloruro de aluminio en presencia de éter:

$$3LiAlH_4 + AlCl_3 \rightarrow 4AlH_3 + 3LiCl;$$
$$3LiH + AlCl_3 \rightarrow AlH_3 + 3LiCl.$$

Wiberg aisló también un hidruro de aluminio sólido, de igual fórmula empírica, a partir de la misma mezcla compleja de productos, obtenidos por paso del aluminiotrimetilo e hidrógeno a través de una descarga viva.

Los hidruros de boro y compuestos afines, algunos de los cuales han sido mencionados, presentan un problema especial cuando

consideramos sus estructuras en cuanto que todos son electrón-deficientes. No contienen un número suficiente de enlaces electrónicos para mantener la molécula. Esta dificultad ha sido apreciada desde los primitivos días de la teoría electrónica de la valencia, pero aún no es seguro que la interpretación teórica de la naturaleza de los enlaces implicados haya conseguido su forma definitiva.

Muchos intentos se han hecho para formular el diborano, todos los cuales caen en uno de los tres grupos siguientes:

1.° Estructura análoga al etano, $H_3B \cdot BH_3$;

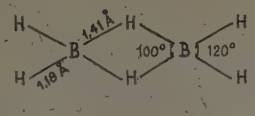
2.° Estructura con dos átomos de hidrógeno formando puente entre dos de boro, $H_2B \cdot H_2 \cdot BH_2$;

3.° Estructura iónica, $(H_2\bar{B}=\bar{B}H_2)(H^+)_2$.

En la estructura iónica la posición de los átomos de hidrógeno no fué especificada por Wiberg y otros, que apoyaban esta formulación; pero parece que los dos protones pueden estar entre los átomos de boro, en cuyo caso tendríamos un tipo especial de estructura de puente. Los seis átomos de hidrógeno en el modelo de etano son equivalentes, y habría rotación libre alrededor del eje B—B. En las estructuras de puente, dos átomos H serán diferentes del resto, y será imposible la rotación.

La prueba química de estas estructuras no es muy concluyente. Hemos manifestado ya que es posible sustituir cuatro átomos H por otros grupos, pero que no son conocidos derivados penta- o hexasustituídos. La prueba química más antigua de la no saturación y del carácter ácido de los hidruros no tiene aplicación inmediata como prueba inequívoca de una u otra fórmula estructural.

Los únicos estudios sobre estructura cristalina, hechos con hidruros de boro, se refieren al diborano. Los datos dan la posición de los átomos de boro en la red, pero no indican la de los de hidrógeno. Los datos de difracción electrónica para el B_2H_6 son compatibles, bien con una estructura de etano, bien con una de puente. Bauer propuso originalmente una estructura de etano, basada en sus resultados de difracción electrónica, con B—B = 1,86 Å y B—H = 1,27 Å. Los datos están de acuerdo también con la estructura de puente siguiente:



e sabe que en el tetrametildiborano los cuatro grupos metilo están
n un lugar que apoya la fórmula de puente.

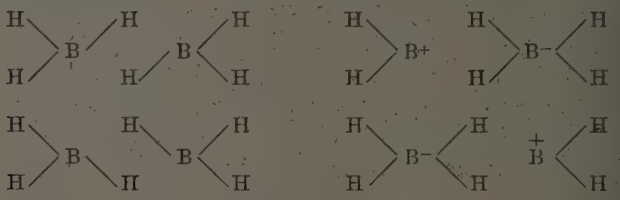
Dejando los métodos físicos, que dan las dimensiones de la mo-
cula, es posible obtener alguna información sobre la estructura
el diborano partiendo de su espectro de vibración. Tanto el es-
ectro Raman del diborano líquido como el espectro infrarrojo del
as han sido estudiados, y los resultados apoyan sólidamente la es-
uctura de puente. La imagen de vibración resultante demuestra
ara y concluyentemente que la molécula tiene simetría de etileno
ejor que de etano. La misma conclusión está apoyada por me-
idas del calor específico, realizadas por Stitt en el intervalo de
s 100-300°K. Denotan una rotación obstaculizada de los dos gru-
os BH_3, lo cual no se esperaría en un modelo de etano.

El problema de la estructura electrónica del diborano se centra
n la deficiencia de electrones: hay solamente doce electrones de
alencia en una molécula que parece necesitar siete enlaces. La es-
uctura iónica $(H_2B{=}\bar{B}H_2)\,(H^+)_2$ vence esta dificultad, pero es
ompletamente incompatible con el hecho de que el diborano es un
s con todas las características de una molécula covalente. Han
do sugeridas estructuras de resonancia implicando enlaces un solo
ectrón (*) y enlaces no electrónicos, como variantes de la estruc-
ra de etano. Conducirían, sin embargo, al paramagnetismo, mien-
as que el diborano es diamagnético.

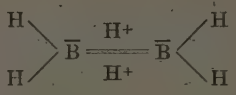
En la estructura de puente, los datos de difracción electrónica y
l espectro indican que la distancia B—H en los grupos termi-
ales es 1,18 Å, mientras la distancia entre los átomos de boro y
s de hidrógeno puente es 1,41 Å. La distancia de 1,18 Å está
ustada a la B—H en $H_3B\,.\,CO$, que es una molécula sin deficien-
a electrónica, y, por lo mismo, podemos suponer que los enlaces
—H terminales son normales y que la deficiencia electrónica está

(*) A este tipo especial de unión se le ha denominado, en inglés, *singlet linkage*, y traducido al español por «unión singlete». Creemos más de acuerdo con nuestro idioma la expresión: *unión por singulete* (lat.: *singularis*, uno solo). ¿Y no se le podría llamar también *enlace singular*, en razón de darse solamente en circunstancias especiales o extraordinarias? N. del T.

concetrada en el grupo central . Hay posibilidad de explicar la deficiencia en este grupo por el enlace hidrogénico, pero en este caso los dos enlaces que forman los átomos de H puente serían desiguales y la simetría de la molécula quedaría disminuída. Cuatro enlaces por un solo electrón conducirían, en este caso, al paramagnetismo; sin embargo, una formulación de resonancia sin enlace por un solo electrón evita esta dilcultad:



La hipótesis de un doble enlace protónico, propuesta por Pitzer, introdujo una concepción nueva, a saber: que hay dos protones encajados en los electrones π del doble enlace entre los átomos de boro. Esta fórmula



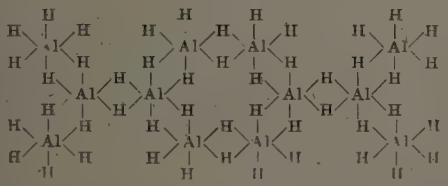
se ajusta a la estructura de etileno, sugerida por Wiberg, pero da una posición definida para los protones, y es más compatible con las propiedades covalentes del diborano.

La situación presente del problema es que hay puntos en favor de cada una de estas formulaciones. El balance de prueba parece estar en favor de alguna forma de estructura de puente, pero la proximidad teórica no permite calcular la estabilidad representada por las diferentes formulaciones, ni hay hasta ahora métodos experimentales adecuados para determinar la densidad electrónica actual en la molécula.

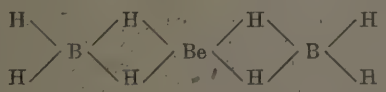
Volviendo brevemente a los problemas estructurales, asociados a otros derivados de hidruro de boro, éstos están comprendidos en gran extensión en la discusión precedente, o bien no presentan problemas de deficiencia de electrones. Así, todos los derivados de la borina poseen estructuras normales. El borazol, $B_3N_3H_6$, puede ser también representado por estructuras normales:

Los hidruros de boro más elevados son todos electrón-deficientes , presumiblemente, similares en su enlace al diborano. No hay, in embargo, prueba muy satisfactoria, ni química, ni física, so- re su estructura precisa. Los datos de difracción electrónica para B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11} y $B_{10}H_{14}$ han sido interpretados en términos e estructuras similares a la del etano para el diborano. Pitzer ha ugerido, sin embargo, otras estructuras con puentes de hidróge- o, pero, como en el caso del diborano, es dudoso que las medidas e difracción electrónica sean capaces de diferenciar entre estas al- ernativas.

El digalano será similar al diborano en su estructura. El hi- ruro de aluminio es interesante porque no ha sido aislado el com- uesto Al_2H_6. El hidruro sencillo es una sustancia polimerizada, y onguet-Higgins ha sugerido una estructura bidimensional de es- rato con cada aluminio, unido a otros tres por puentes de hi- rógeno:

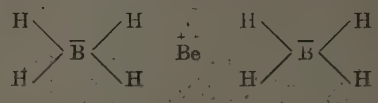


Los borohidruros y el hidruro de aluminio y litio pueden ser scritos con enlaces hidrogénicos. Así, el borohidruro de berilio, or ejemplo, puede ser representado como sigue:



El compuesto de litio es, sin embargo, de tipo salino. Reciente- ente ha sido demostrado que el borohidruro de sodio, $NaBH_4$, s también un cristal iónico con estructura cúbica de caras cen- adas. Si se acude a una estructura de resonancia para los boro- idruros, ello quiere decir que con las estructuras iónicas de boro-

hidruros, tales como están dadas abajo, se consigue una contribución mayor:



En el caso de los borohidruros también es difícil tener seguridad de que la estructura de puente sea correcta. En los borohidruros de aluminio, por ejemplo, es claramente cierto, partiendo de experiencias de difracción electrónica, que los átomos de boro están simétricamente en un plano alrededor del átomo de aluminio, pero no es seguro donde están los átomos de hidrógeno. Este es realmente el punto débil fundamental del método de difracción electrónica, aplicado en este terreno. Claro está que no se ha dicho la última palabra. Aquí también, como en otros temas que han sido discutidos en esta serie de conferencias, llegamos a la frontera de nuestro saber. Quedan muchos problemas, y será interesante ver cómo este límite es alejado por los experimentadores o químicos teóricos.

Madrid, abril de 1948.

6. CABEZA AUTOMATICA DE COLUMNA DE RECTIFICACION TIPO LABORATORIO, *por* J. L. Ynfiesta y M. A. Achón.

SUMMARY

The authors describe a new model of automatic head for a laboratory rectifying column, which shows itself as specially useful in carrying out difficult separations, demanding small distillation velocities.

Cuando se plantea el problema de separar por destilación fraccionada mezclas cuyos componentes tienen puntos de ebullición muy próximos, es frecuente no conceder importancia a la cabeza de la columna que se piensa emplear, concentrando, en cambio, toda la atención en otras características, como son el tipo de relleno, diámetro y longitud, etc., etc.

Sabido es que se suelen usar dos clases de cabezas: de condensación parcial y de condensación total con separación variable. En la primera, una parte del vapor se condensa en el deflegmador y retorna a la columna, constituyendo el reflujo, mientras que el resto pasa a través de aquél y se recoge en un recipiente adecuado. El sistema de condensación total con separación variable requiere que todo el vapor sea condensado; una parte del condensado retorna a la columna como reflujo y el resto se recoge en un recipiente. Este sistema posee varias ventajas sobre el primero, entre ellas el no ser necesario un ajuste cuidadoso del deflegmador, y es el que se suele emplear.

Las destilaciones efectuadas en el laboratorio no se hacen con carga continua, como sucede en la industria; por ello, a medida que el contenido del matraz se va enriqueciendo en el componente menos volátil, la columna acorta su longitud efectiva de instrumento separador, y lo que hay que hacer es ir aumentando la relación de reflujo, por ser, dentro de ciertos límites, equivalente a incrementar la altura de la columna.

La eficacia de una determinada columna es tanto mayor cuanto más lentamente se efectúa la destilación (no es raro encontrar en la bibliografía casos en los que se emplean días y aun semanas

para la separación de los componentes de una mezcla). En el laboratorio, por lo general, la lentitud no es problema, y es preferible a veces hacer más lenta la destilación que aumentar la longitud de la columna.

De lo dicho anteriormente se deduce la importancia de las cabezas de columnas de destilación, ya que son ellas quienes nos dan el reflujo. Generalmente, el sistema usado en los laboratorios es el siguiente: en el codo que une el refrigerante a la columna va soldado un capilar con una llave de paso; al comenzar la operación se cierra la llave, manteniendo la columna a reflujo total hasta que el termómetro marca la temperatura más baja, permaneciendo constante en este valor. Entonces la columna ha alcanzado una condición de equilibrio y está efectuando su grado máximo de separación. A continuación se abre la llave y escurre un poco de destilado en el recipiente adecuado para recogerlo. Se cierra de nuevo la llave y se establece una vez más la condición de equilibrio. Abriendo y cerrando continuamente la llave se consiguen separaciones más precisas.

Otras veces es más aconsejable elegir, guiados por la experiencia, una relación de reflujo práctica y realizar el fraccionamiento en condiciones de relación de reflujo constante; éste es el camino más reproducible y el más importante si se trabaja con cantidades ya no muy pequeñas de mezclas.

Los inconvenientes son varios y evidentes:

Hay que prestar una atención constante a la llave, y esto es muy pesado en las destilaciones que duran largo tiempo; se impone, pues, el automatismo.

La relación de reflujo hay que determinarla contando las gotas que caen, ya que por usarse capilares en la llave de paso no todo el condensado se recoge cuando está abierta la llave y, por lo tanto, no se puede medir la relación por el tiempo que está abierta.

Cualquier acumulación de polvo, suciedad, la misma grasa de la llave o gotas de líquidos insolubles de alta tensión superficial afectan a la relación de reflujo, siendo incluso necesario interrumpir la destilación.

La relación de reflujo varía con la velocidad de destilación, puesto que la velocidad de separación permanece constante.

Un sistema heterogéneo (2 fases) no puede ser destilado, porque sólo se separa una fase, generalmente la más densa.

Se han propuesto numerosos modelos de cabezas, que se pueden clasificar en dos grupos: unas usan separaciones intermitentes, dividiendo el condensado en dos corrientes, y otras dividen la superficie de condensación en partes proporcionales. En la primera clase están, entre otros muchos, los excelentes modelos de Podbielniak (1) y Bartleson (2), éste para líquidos muy volátiles.

Uno de los últimos dispositivos, debido a Snyder y Steuber (3), utiliza cambios de presión para sacar el producto.

Las cabezas que separan el reflujo por medio de superficies de condensación proporcionales suelen consistir en una superficie condensante dividida en varias zonas; se recoge el condensado de una de esas zonas, mientras lo restante vuelve a la columna como reflujo. Berg (4) ha propuesto un sencillo modelo de esta clase.

Todos los modelos vistos en la bibliografía consultada exigen que se vaya variando la relación de reflujo mientras tiene lugar la destilación, además de tener que partir de un valor dado. Sabido es que para efectuar una destilación hay que conocer la mínima relación de reflujo. En nuestro laboratorio se nos ha planteado el problema de separar mezclas muy complejas, de las cuales no conocíamos los suficientes datos para poder determinar con alguna exactitud esa relación; además, y por verificarse muy lentamente la destilación, se hacía preciso un dispositivo que por sí mismo diese el reflujo necesario a la columna, con una atención mínima por parte del operador.

Por todo ello, nos atrevemos a añadir un modelo ideado por nosotros a los ya existentes. Está representado en la fig. 1.

Los vapores procedentes del relleno de la columna pasan a través de varios agujeritos, de los cuales se ve uno en el dibujo, A; ascienden bañando al termómetro y al bulbo de tolueno, F, y se condensan en el refrigerante. El líquido condensado desciende y escurre por el badajito B. Este badajo está constituído por un clavo de hierro rodeado de vidrio; en su parte superior se ha soplado el vidrio de forma conveniente para que pueda oscilar

(1) W. J. Podbielniak: «Centrifugal Super-Contactor Co. Cir.», 22 (noviembre 1942); puede verse también en P. L. Brandt, R. B. Perkins Jr. y T. K. Halverson: *Oil y Gas Journal*, 86, diciembre 1946.

(2) J. D. Bartleson, A. L. Conrad y P. S. Fay: *Ind. Eng. Chem. A. E.*, 13, 724 (1946).

(3) J. C. Snyder y N. Steuber: *Ind. Eng. Chem. A. E.*, 16, 454 (1944).

(4) Lloyd Berg: *Ind. Eng. Chem. A. E.*, 18, 54 (1946).

y colgar del gancho de arriba en forma de embudo y por el interior del cual pasa el condensado.

A reflujo total, el badajo está dirigido hacia abajo, mandando a la columna todo el líquido que por él escurre. Durante la se-

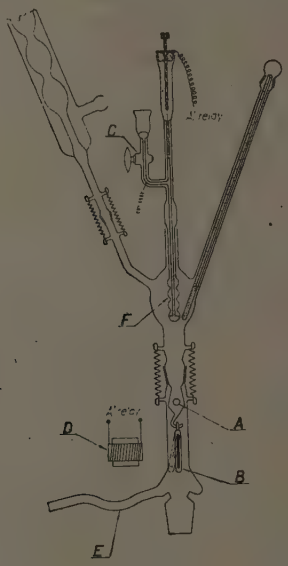


Figura 1

paración, el electroimán D lo atrae hacia la pared, el líquido escurrirá por ella y de aquí, pasando por el sifón E, saldrá fuera de la columna.

Una patente norteamericana, debida a Carter y Johnson (5), emplea un mecanismo de separación parecido, pero tiene el inconveniente de que por emplear un embudo móvil para recoger el condensado del refrigerante, frecuentemente se falsea la relación de reflujo; sobre todo para sustancias con puntos de ebullición altos, al condensarse siempre algo en las paredes, a pesar del aislamiento, y no pasar este último condensado por el embudito.

El dispositivo encargado de dar el reflujo consta en su parte inferior de un bulbo de tolueno y mercurio. Para darle mayor su-

(5) ALBERT S. CARTER y FRANK W. JOHNSON: *U. S. P.*, 225, 1.185 (29 julio 1941).

erficie, las paredes están onduladas. El conseguir formar la co-
umna de mercurio requiere un poco de paciencia y habilidad.
n la parte superior, un tornillo prolongado por un alambre de
icrón fino permite establecer contacto con la columna de mercurio.
l vidrio donde va contenida la columna de mercurio es un trozo
e un termómetro roto de capilar muy fino. En ensayos hechos
n un termostato ha demostrado tener este dispositivo una sen-
bilidad mayor de la décima de grado, es decir, mucho más de lo
equerido ordinariamente. El circuito se cierra por medio de otro
ilo de nicrón insertado en la bifurcación de la columna, como
uestra el dibujo. Al cerrarse la llave de paso que va en esta
arte, C, cualquier dilatación de la columna de mercurio se re-
eja únicamente en la zona donde ha de establecerse el contacto
on el tornillo.

El termómetro no presenta más particularidad que la de ir todo
bañado por los vapores. Está graduado en décimas de grado.

La descripción del sistema eléctrico no presenta ninguna par-
cularidad especial; consta de un *relay* electrónico (6), que co-
anda al electroimán.

El funcionamiento es el siguiente: se mantiene la columna a
eflujo total hasta que se alcance el equilibrio. Si queremos se-
arar dos sustancias y la columna es capaz de hacerlo, notaremos
ue se ha alcanzado el equilibrio porque el termometro marca el
. é. de la más volátil.

Se enchufa el sistema eléctrico, se cierra la llave de paso, C,
el dispositivo termostático, y se coloca la extremidad del tor-
illo encima del actual nivel de mercurio, con lo que quedará re-
ulado para recoger el producto más volátil. El líquido que hierva
n el matraz quedará, al cabo de un determinado tiempo, agotado
n el componente más volátil. El nivel de mercurio habrá subido,
, cerrándose el circuito, el badajo colgará hacia abajo, funcio-
ando la columna a reflujo total. Entonces se vuelve a abrir la
ave C, bajará la columna de mercurio, interrumpiéndose el con-
acto mercurio-alambre, y cerramos de nuevo la llave. Se empieza
recoger una segunda fracción. Al cabo de un rato se habrá ele-
ado la temperatura y la cabeza dejará de separar producto, fun-
ionando a reflujo total. Esto se repetirá varias veces, según lo
lejados que estén los puntos de ebullición de los cuerpos que se

(6) Construído por la casa M. Belenger. Madrid.

quieren separar. Se abrirá y cerrará la llave tantas veces cuantas fracciones se quieran recoger, hasta llegar al agotamiento total.

Hemos proyectado esta cabeza para usarla en separaciones difíciles donde la velocidad de destilación suele ser pequeña, con objeto de aumentar la eficacia de la columna. Con nuestro sistema se puede dejar funcionando la columna sola durante largo tiempo. Creemos que nuestro modelo reúne las siguientes cualidades:

El dispositivo da a los vapores ascendentes el reflujo necesario, y esto de un modo automático. Gracias a este automatismo las manipulaciones y el cuidado del aparato se reducen al mínimo.

Cuando interesa, se puede usar una determinada relación de reflujo, pudiéndose emplear desde reflujo total a sin nada de reflujo.

Posibilidad de emplearlo en destilaciones a presión reducida.

Retención pequeña de líquido, cosa interesante para columnas de análisis; la mayor retención está en el sifón E, y ésta se puede disminuir empleando tubo de poco diámetro.

Por la protección del trozo de hierro con vidrio, no hay peligro de corrosiones, ya que no hay ninguna otra parte metálica en el interior de la columna.

Util para destilaciones a gran temperatura, por su poca superficie; con un esmerilado adecuado se puede usar con cualquier columna.

Construcción sencilla y sólida; facilidad de limpieza.

Patronato «Juan de la Cierva» de Investigación Técnica. Sección de Plásticas.

67. POTENCIALES DE CUERPOS OXIDANTES.—II. ION PERMANGANATO, *por* A. RÍUS y R. DE CASTRO.

SUMMARY

Continuing our series of papers on potentials of strong oxidizing agents, which the authors began with a previous paper (Anales, 44, 157, 1948), in this note we undertake the study of solutions of potassium permanganate at different concentrations and for different pH values. Potentials are found to be linear functions of the pH values. They show a sudden discontinuity at pH=7 of 100 m.V. The slope of the lines for the polished platinum electrode is 59 m.V. per pH unit.

RESUMEN BIBLIOGRÁFICO

Sackur y Taegener (2) han determinado el potencial de la reacción

$$MnO_4^- + 2H_2O + 2\oplus \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$$

empleando la pila:

$$Pt \,/\, MnO_2,\ MnO_4^-,\ OH^- \,/\, OH^-,\ HgO,\ Hg$$

Los resultados obtenidos hay que considerarlos como aproximados, pues los valores no son reproducibles, y como la concentración de hidróxidos es demasiado elevada, no es muy exacta la corrección debida al potencial de difusión. Dan el valor 0,61 voltios para una solución normal de manganato en KOH N.

Ruby (3) da 0,664, y Andrew y Brown (4), 0,600 voltios. Schlesinger y Siems (5) y (6) dan unos valores algo diferentes. Según éstos, el manganato se descompone en presencia del ácido fosfórico:

$$2MnO_4^- + 4PO_4H_3 \rightarrow 4(PO_4H_2)^- + MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

El manganato se disuelve muy poco en agua, y el poco disuelto se descompone según la reacción:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2KMnO_4 + MnO_2 + KOH\ .$$

Ruby (3) ha medido el potencial de la pila:

$$Pt/MnO_4^-,\quad MnO_4^-\,(Molar)/MnO_2,\quad MnO_4^=\,M,\quad OH^-\,N,\,Pt$$

que es —0,0545 voltios; y como $E_0 = E_1 - E_2$ y $E_1 = 0{,}61$, obtiene para E_2: $0{,}61 + 0{,}0545 = 0{,}6645$ voltios (escala hidrógeno). Sackur y Taegener (2) dan 0,6135, y Brown y Andrew (4), 0,564 voltios. Estos valores se han obtenido teniendo en cuenta que en líquido alcalino el bióxido reacciona según la ecuación:

$$MnO_2 + 2\,MnO_4^- + 4\,OH^- \rightleftharpoons 3\,MnO_4^= + 2\,H_2O$$

que ha sido estudiada por Ruby (3), encontrando para la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[MnO_4^-]^2 \cdot [OH^-]^4}{[MnO_4^=]^3}$$

el valor medio 53, que es poco exacto, ya que los resultados varían de un ensayo a otro entre 16 y 90.

Hemos dicho que el potencial de la reacción

$$MnO_4^= + 2H_2O + 2\oplus \rightarrow MnO + 4OH^-$$

es:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[MnO_4^=]}{[OH^-]^4} = 0.664 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[MnO_4^=]}{[OH^-]^4}$$

pero la expresión

$$\tfrac{1}{2} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[OH^-]^4}$$

puede ponerse en la siguiente forma:

$$\tfrac{1}{3} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[OH^-]^4} \times \frac{[MnO_4^-]^{3/2}}{[MnO_4^-]\,[OH^-]^2} = \tfrac{1}{3} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[OH^-]^4} - \tfrac{1}{3} \ln \frac{[MnO_4^-] \cdot [OH^-]^2}{[MnO_4^=]^{3/2}}$$

y como el último término es $\sqrt{E}$, sustituyendo tenemos:

$$E = \left(0{,}664 - \frac{RT}{3F} \ln \sqrt{53}\right) + \frac{RT}{3F} \ln \frac{[MnO_4^-]}{[OH^-]^4}$$

Este potencial no es otro sino el de la ecuación:

$$MnO_4^-\ (y\ M) + 2H_2O + 3\oplus \rightarrow MnO_2 + 4OH^-\ (1\ M)$$

iendo $y=\sqrt{K}=7{,}3$), cuyo potencial normal es:

$$E_0=0{,}664-\frac{RT}{3F}\ln\sqrt{K}=0{,}647 \text{ voltios (escala H)}$$

Andrew y Brown (4) dan los siguientes potenciales:

Molalidad de KOH y de MnO_4K	E_h
0,1	0,592
0,01	0,588
0,002	0,589
0,001	0,588

ue no están de acuerdo con la variación de E prevista por la rmula anterior, pues debía dar 0,706 para la solución 0,1 y 0,824 ltios para la solución 0,001. Ruby (3) da 0,645 (para K=90) y 647 (para K=53). Inglis (7) da 0,52, y Sackur y Taegener (2), 54 voltios.

A partir de este potencial podemos deducir el de la reacción

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3\oplus \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

or la ecuación

$$E = E_1 + \frac{RT}{nF}\ln[H^+]^4 = -0{,}647 + \frac{0{,}059}{3}\log(0{,}81\cdot 10^{-14})^4 =$$

$$= -0{,}647 - 1{,}110 = -1{,}757 \text{ voltios}$$

ra el potencial del electrodo molar de MnO_4^- en iones H^+ (es- la H), tomando para K_w el valor dado por Lewis y Randall (19), 1,748 voltios si tomamos el valor $K_w=1{,}04\cdot 10^{-14}$ dado por eydweiller (8). Auby (3) da $E_h=1{,}757$, e Inglis (7), 1,491 voltios.

Según Schumann (9), el coeficiente de actividad del $HClO_4$ igual al de HCl hasta la concentración 1,1 N, y empleando los lores que para este último da Scatchard (10), han encontrado rown y Teft (11), para la pila

$$H_2 \,/\, HClO_4\ m_1 \,/\, HClO_4\ m_2,\ KMnO_4\ m_3,\ MnO_2 \,/\, Pt$$

los siguientes valores a 25°:

Con ClO_4H 0,025 N		Con $KMnO_4$ 0,0025 N	
$KMnO_4$	E_h	$HClO_4$	E_h
0,0237	1,576	0,25	1,535
0,00237	1,582	0,025	1,498
0,000237	1,584	0,0025	1,458

en los que se ve que E no varía, de acuerdo con MnO_4^-, y s aproximadamente con H^+.

La reacción

$$MnO_2 + 4H^+ + 2 \oplus \rightarrow Mn^{++} + 2H_2O$$

que, según Brown y Liebhasky (12), ocurre en la pila

$$H_2 \;/\; HClO_4, Mn(ClO_4)_2 \;/\; MnO_2$$

da a 25° una f. e. m. de 1,237 voltios (escala H). Para esta misma reacción, Inglis (7) y Tower (13 y 14) dan el valor de 1,35 voltios.

Conociendo la f. e. m. de las pilas

$$Pt \;/\; H_2, H^+ \;/\; H^+, MnO_4^-, MnO_2 \;/\; Pt \qquad (a)$$

$$Pt \;/\; H_2, H^+ \;/\; H^+, Mn^{++}, MnO_2 \;/\; Pt \qquad (b)$$

se puede calcular la de la siguiente:

$$Pt \;/\; H_2, H^+ \;/\; H^+, Mn^{++}, MnO_4^- \;/\; Pt \qquad (c)$$

por la ecuación

$$E_c = \frac{3\,E_a + 2\,E_b}{5}$$

que corresponde a la reacción:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5 \oplus \rightleftharpoons Mn^{++} + 4H_2O$$

y para la cual se dan los siguientes valores:

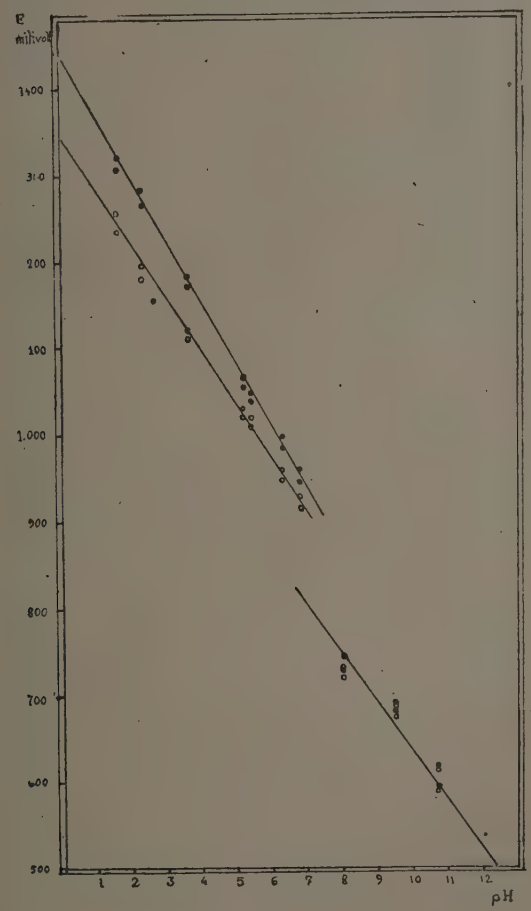
Inglis (7)	E_h = 1,423	voltios.
Haber (15)	1,48	»
Popoff (16)	1,43	»
Bancrof (17)	1,48	»
Brown (12)	1,446	»

que, según Popoff (16), varía muy poco con la concentración de $KMnO_4$:

con MnO_4K, 0,01 molar da: 1,51, 1,50 y 1,49 voltios
con MnO_4K, 0,0024 molar da: 1,50, 1,49 y 1,45 voltios

Tiene que haber un gran exceso de ácido, porque, de lo contrario, se enturbia la solución por formarse manganito manganoso:

$$MnO_4^- + 2Mn^{++} + 2H_2O \rightarrow (MnO_3H)_2\,Mn + 2H^+$$



Potencial del MnO_4K 0,01 Molar según el pH

● ● Electrodo platinado
○ ○ Electrodo pulido

Condiciones experimentales

Se ha determinado el potencial de soluciones de permanganato potásico en diferentes soluciones amortiguadas, empleando electrodo de platino.

En cada pH se realizan cuatro medidas: dos con electrodo de placa de platino platinado y otras dos con placa brillante, ambas de 2 cms. de largas por 1,5 cms. de anchas.

Se ha seguido la variación del potencial con respecto al tiempo, estudiando además la influencia que ejerce la variación de la concentración del permanganato.

Los aparatos empleados, así como el método seguido, han sido los mismos que en un trabajo anterior (1).

El permanganato potásico era recristalizado dos veces en agua bidestilada, filtrado y secado en un desecador. Después se pesa la cantidad necesaria para que al disolverla en la solución amortiguada resulte 0,01 molar.

Después de cada medida se lavan los electrodos con HCl, luego con agua y se mantienen en una vasija con agua entre cada serie de medidas.

Aunque la pila se ha formado con el electrodo normal de calomelanos, los potenciales se dan referidos al electrodo normal de hidrógeno.

Datos experimentales del ión permanganato

F. E. M. según el pH de la pila:

^{+}Pt / MnO_4K, 0,01 M en puffer / KCl sat. / KCl N, Hg_2Cl_2, Hg^{-}

pH = 1,6

F. E. M. con electrodo:

Tiempo	Platinado		Pulido	
10 m.	1322		1276	
50 m.	1323	1309	1269	1234
h. 50 m.	1328		1247	
h.	1320		1250	
h. 10 m.	1319		1255	

pH = 2,3

F. E. M. con electrodo:

Tiempo	Platinado		Pulido	
35 m.	1273	1262	1190	1178
1 h. 10 m.	1273	1262	1190	1179
1 h. 45 m.	1273	1262	1191	1180
2 h. 30 m.	1278	1264	1191	1178
3 h. 35 m.	1288	1266	1199	1179
4 h. 45 m.	1283		1196	1180

pH = 3,6

h.	1179	1171	1120	1111
h. 20 m.	1179	1171	1121	1110
h. 35 m.	1184	1173	1122	1113
h.	1183	1173	1123	1112

pH = 5,2

1 h. 30 m.	1064	1054	1022	1014
2 h.	1066	1056	1028	1020
2 h. 14 m.	1066	1057	1029	1020
4 h. 20 m.	1066	1057	1032	1022

pH = 5,4

h.	1045	1036	1014	1005
h. 30 m.	1048	1039	1018	1007
h.	1048	1039	1019	1009
h.	1048	1039	1020	1010

pH = 6,3

1 h. 10 m.	991	978	856	942
1 h. 35 m.	992	979	955	941
2 h.	994	980	958	943
7 h. 25 m.	999	985	961	948

pH = 6,8

h.	957	944	925	910
h. 40 m.	960	945	929	914
h. 20 m.	960	945	930	915

pH = 8

1 h.	742	728	726	712
1 h. 50 m.	743	730	729	716
3 h.	744	728	732	719

pH = 9,5

h. 45 m.	689	679	683	673
h. 20 m.	691	679	685	674
h. 50 m.	690	680	688	673

pH = 10,7

1 h.	592	556	585	550
2 h.	606	574	600	569
3 h.	609	585	606	582
3 h. 30 m.	616	593	612	589

pH = 1,9

MnO_4K, 0,1 Molar. *Electrodo*			MnO_4K, 0,001 Molar *Electrodo*		
Tiempo	Platinado	Pulido	Tiempo	Platinado	Pulido
10 m.	1279	1229	30 m.	1232	1229
35 m.	1286	1236	1 h.	1234	1231
1 h.	1286	1240	35 m.	1237	1233
35 m.	1285	1238			

pH = 4,5

10 m.	1087	1083	30 m.	1052	995
1 h.	1094	1089	1 h. 18 m.	1050	997
2 h. 30 m.	1091	1094	2 h. 53 m.	1063	1011
45 m.	1093	1093	3 h. 8 m.	1065	

pH = 5,85

15 m.	1037	1031	15 m.	981	913
1 h. 30 m.	1043	1037	1 h. 30 m.	1002	946
2 h. 10 m.	1043	1037	2 h. 10 m.	1005	957

pH = 8

40 m.	769	759	25 m.	705	700
1 h. 30 m.	197	764	1 h. 15 m.	710	707
2 h. 30 m.	791	783	2 h. 15 m.	713	708

pH = 9,3

10 m.	739	732	10 m.	653	652
45 m.	736	732	45 m.	660	658
1 h.	737	733	1 h.	667	663
4 h.	733	732	4 h.	669	666

Resumen

1.° Como se deduce de las diferentes medidas, el potencial no ría con respecto al tiempo, manteniéndose casi constante durante ls cinco horas, salvo en el caso de pH = 10,7, en que aumenta con tiempo.

2.° El potencial que presenta el electrodo de platino platinado siempre superior al de platino pulido, y esta diferencia se va haendo cada vez menor a medida que nos aproximamos a los pH calinos.

3.° En la gráfica hemos representado el potencial en milivolos frente al pH. Al unir los diferentes puntos nos encontramos on dos rectas paralelas de pendiente igual a —0,059 y con un lto entre ellas, a pH = 7, de unos 100 milivoltios. Esto en cuanto los valores obtenidos con el electrodo pulido.

En el caso del electrodo platinado, la pendiente en pH ácido —0,071.

4.° Al aumentar la concentración de MnO_4K aumenta el potencial. La variación supone un valor de $\frac{RT}{nF}$ menor que 1/10 del ue corresponde a $n = 1$, es decir, que el potencial, si fuese reversible, exigiría obedecer a una reacción en la que intervendrían más 10 electrones.

En cambio, la influencia del pH da para n un valor muy próximo a uno.

Sevilla, mayo de 1948.

Laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad.

BIBLIOGRAFÍA

(1) A. Ríus y R. de Castro.—An. R. Soc. Esp. Fis. y Qui., 44, 157 (1948).
(2) Sackur y Taegener.—*Z. Elektrochem.*, 18, 718 (1912).
(3) C. E. Ruby.—*J. Am. Chem. Soc.*, 43, 294 (1921).
(4) Andrew y Brown.—*J. Am. Chem. Soc.*, 57, 254 (1935).
(5) Schlesinger y Siems.—*J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1,965 (1924).
(6) Schlesinger y Siems.—*J. Am. Chem. Soc.*, 53, 126 (1931).
(7) J. K. H. Inglis.—*Z. Elektrochem.*, 9, 226 (1903).
(8) Heydweiller.—*Ann. Physik.*, 28, 503 (1909).
(9) Schumann.—*J. Am. Chem. Soc.*, 46, 58 (1924).
(10) Scatchard.—*J. Am. Chem. Soc.*, 47, 641 (1925).
(11) Brown y Teft.—*J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1.128 (1926).
(12) Brown y Liebhasky.—*J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2.595 (1930).
(13) Tower.—*Z. Phys. Chem.*, 32, 566 (1900).
(14) Tower.—*Z. Phys. Chem.*, 18, 17 (1895).
(15) Haber.—*Z. Elektrochem.*, 7, 1.043 (1901).
(16) S. Popoff.—*J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2.624 (1930).
(17) Bancroft.—*Z. Phys. Chem.*, 10, 837 (1892).
(18) Brock y Hurter.—*J. Chem. Soc. Ind.*, 13, 394 (1894).
(19) Lewis y Randall.—*J. Am. Chem. Soc.*, 36, 1.975 (1914).

58. POTENCIALES DE CUERPOS OXIDANTES. III. YODO,

por ANTONIO RÍUS Y ROSALINO DE CASTRO

SUMMARY

The authors study the potentials for buffered solutions of iodine in potassium iodide, varying the pH values and using polished platinum and platinized platinum electrodes. In the acid sector the potential of the iodine solution is independent of the pH values. However, this is not the case in the alkaline sector, where it is impossible to obtain values constant with time, because of the instability of the system I_2—OH.

RESUMEN BIBLIOGRÁFICO

Si se introduce un electrodo de platino en una disolución que contenga iones yoduro y yodo, el potencial dependerá simultáneamente de la concentración del yodo, así como de los iones yoduro, es decir, que si funciona según la reacción:

$$I_2 + 2 \rightleftharpoons 2\,I^-$$

su ecuación será:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

sabiendo que, según Haber (3) y Job (4),

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

siendo

$$\frac{[I_2]\cdot[I^-]}{[I_3^-]} = 0{,}00137\,; \text{ o sea, } [I_2] = 0{,}00137\,\frac{[I_3^-]}{[I^-]}$$

Si admitimos para E_0 el valor 0,5356 voltios, dado por Bates y Vosburg (5), tendremos:

$$E = 0{,}5356 + \tfrac{1}{2}\,0{,}059 \log. 0{,}00137 + \tfrac{1}{2}\,0{,}059 \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} =$$

$$= 0{,}452 + 0{,}0295 \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

es decir, el potencial es independiente del pH, a no ser que el I_2 se transforme en sus oxiácidos, como ocurre en la región alcalina.

Ambas ecuaciones pueden aplicarse para el electrodo de yodo, pero la última es más conveniente cuando se puede despreciar $[I_2]$ en comparación de $[I_3^-]$, teniendo en cuenta la disociación (6).

Crotogino (7 y 8) ha sido el primero en determinar el potencial de una solución normal de IK saturada de yodo, encontrando 0,536 voltios, y para IK, 0,001 N, 0,558 voltios. Maitland (9), empleando menos yodo del necesario para la saturación (1/3 a 1/30), obtiene 0,622 voltios.

Al aumentar la dilución de yodo y de I^-, la f. e. m., según Ferragher (10), alcanza el valor constante 0,6212 voltios a 25°.

Lewis y Randall (11), tomando como potencial de la pila:

$$\text{E. N. Calomelanos} / H^+, H_2, \quad E_{25} = 0{,}2805 \text{ voltios},$$

dan para la pila:

$$I_2, I^- / H^+, H_2$$

$$E_0 = 0{,}6154 \text{ voltios a } 25°.$$

Teniendo en cuenta que la concentración del yodo en agua saturada con él es 0,00132 a 25° (12 y 13), puesto que la solución es diluída y libre de iones, la actividad del yodo puede tomarse como igual a su concentración 0,00132, y esto es lo que puede hacerse para cualquier solución saturada de yodo. La diferencia con la actividad unidad será, a 25°,

$$\frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{0{,}00132} = 0{,}0851 \text{ voltios}$$

Aplicando esta corrección al valor encontrado por Maitland con IK N saturado de yodo, nos da: 0,5369 voltios.

Jones y Schumb (14) emplean soluciones de IK saturado de yodo, obteniendo los siguientes valores a 25°:

IK	E_h a 25°
0,1 N	0,5366
0,05	0,5366
0,02	0,5357
0,01	0,5363

McKeown (15) trabaja con IK desde 0,1 a 0,001 N saturado con yodo, considerando como más exacto el valor obtenido con esta última solución, que es de 0,5262 voltios para el potencial normal del electrodo.

Los trabajos de Sammet y Luther (16) son similares en técnica a los de Crotogino y los resultados bastante concordantes. Emplean solución saturada con yodo, dando los siguientes valores:

IK	E_h a 18°
1,0 N	0,562
0,5	0,562
0,25	0,579
0,125	0,595
0,00125	0,633

Murray (17) mide el potencial de la pila

$$Pt \,/\, x\text{-}I_2 + y\ IK \,/\, KCl\ 0{,}1\ N,\ Hg_2Cl_2,\ Hg$$

en la cual x e y representan las concentraciones de yodo y IK, respectivamente) empleando electrodo de platino platinado y midiendo la f. e. m. después de mantenerse constante durante más de una hora, encontrando a 25°:

x, I_2	y, I^-	E_h a 25°
0,0001	0,006	0,6372
0,00007	0,006	0,6328
0,0002	0,0018	0,6766
0,00009	0,0018	0,6657

A partir de estos valores se obtiene $E_0 = 0{,}6204$, frente al electrodo de hidrógeno, suponiendo que la actividad del yodo libre es la unidad. Si se le aplica la corrección 0,0851 (yodo no saturado), se obtiene 0,5353 voltios.

Jones y Kaplan (18), después de aplicar varias correcciones, dan 0,5359 con solución saturada de yodo y actividad unidad.

Teniendo en cuenta las medidas de Gerkee (19) con un electrodo de yodo frente a otro de Pb, PbI_2, y las de Lewis y Brighton (20) sobre este electrodo de plomo frente al normal de calomelanos, se encuentra el valor 0,5360 voltios.

En la región alcalina, el potencial no se mantiene constante, debido a una reacción, que debe ser la formación de ácido hipoyodoso:

$$I_2 + OH^- \rightleftharpoons IOH + I^- ,$$

ya que la formación de ácido yódico, según la reacción de Skrabal (1),

$$3I_3^- + 6OH^- \rightarrow IO_3^- + 8I^- + 3H_2O$$

sólo se realiza cuando la solución es muy alcalina.

Haciendo un resumen de todos los valores, obtenemos:

	E_h	
	IK sat con H_2	IK no saturado
Bates y Vosburgh (5)	0,5356	
Crotogino (7)	0,536	
» (8)	0,558	
Maitland (9)	0,5369	0,6220
Farragher (10)		0,6212
Lewis y Randall (11)	0,5357	0,6154
Jones (14)	0,5366	
McKeown (15)	0,5262	
Sammet y Luther (16)	0,562	
Murray (17)	0,5353	0,637
Jones y Kaplan (18)	0,5359	
Gerkee (19)	0,5360	

Condiciones experimentales

Se ha medido el potencial de soluciones de yoduro potásico con yodo frente al electrodo normal de calomelanos, a 25°, empleando 100 cc. de solución amortiguadora en la que se disuelven 2 cc. de una solución acuosa que contiene 0,253 gr. de yodo y 8,3 gr. de yoduro potásico en 100 cc.

Los aparatos empleados, así como el método seguido, han sido los mismos que en un trabajo anterior (2).

Se emplean productos para análisis de la casa Merck.

En cada pH se ha seguido la variación del potencial con el tiempo, realizando dos medidas: una con electrodo de platino platinado y otra con electrodo brillante, ambos de 2 cms. de largo por 1,5 de ancho.

Aunque la pila se ha formado con el electrodo normal de calomelanos, los potenciales se dan en milivoltios referidos al electrodo normal de hidrógeno

Datos experimentales

pH = 1,6

F. E. M. con electrodo

Tiempo	Platinado	Pulido
h.	624	625
45 m.	624	624
h. 53 m.	624	625
h.	624	625

pH = 2,3

F. E. M. con electrodo

Tiempo	Platinado	Pulido
30 m.	624	624
1 h.	624	626
35 m.	624	626
4 h. 20 m.	627	629

pH = 3,6

F. E. M. con electrodo

h. 50 m.	619	623
h. 20 m.	622	624
h. 20 m.	622	622
h.	623	623

pH = 5,2

F. E. M. con electrodo

1 h. 20 m.	621	624
45 m.	621	624
2 h.	621	624
4 h. 30 m.	621	623

pH = 5,4

F. E. M. con electrodo

h.	623	622
45 m.	623	623
h.	623	624

pH = 6,3

F. E. M. con electrodo

1 h.	627	624
30 m.	623	625
2 h.	624	623
7 h. 20 m.	625	622

pH = 6,8

F. E. M. con electrodo

h.	626	622
40 m.	625	623
h. 35 m.	623	624

pH = 8,0

F. E. M. con electrodo

1 h. 10 m.	587	592
45 m.	578	585
3 h.	560	571

pH = 9,5

5 m.	569	580
25 m.	518	529
h.	460	529

pH = 10,7

12 m.	384	362
50 m.	343	331
1 h. 45 m.	331	321
2 h.	323	320
3 h. 10 m.	318	310

Resumen

1.° El potencial no varía con el tiempo en solución ácida, no así en solución alcalina.

2.° En la región ácida no se nota influencia del estado del electrodo, dando el mismo valor el platinado que el pulido.

En la región alcalina, en cambio, los valores que dan los electrodos platinados tienden a alejarse, disminuyendo de los dados por los electrodos pulidos.

3.° Si se representan los diferentes valores en ordenadas frente a los pH tomados como abscisas, se obtiene una línea recta en toda la región ácida, que corresponde a 624 milivoltios, por lo que se ha abandonado el estudio de este electrodo de yodo, cuyo mecanismo es conocido. Por otra parte, la inestabilidad de los potenciales en la región alcalina se comprende fácilmente si se tiene en cuenta la inestabilidad química del sistema.

Sevilla, mayo de 1948.

Laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad.

BIBLIOGRAFIA

(1) A. Skrabal.—*Monatsch.*, 32, 815 (1911).
(2) A. Ríus y R. de Castro.—An. Soc. Esp. Fis. y Quim., 44, 157 (1948).
(3) F. Haber.—*Z. Elektrochem.*, 7, 1.043 (1901).
(4) P. Job.—*Compt. Rend.*, 182, 632 (1926).
(5) Bates y Vosburgh.—*J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1.188 (1937).
(6) Jones y Hartman.—*J. Am. Chem. Soc.*, 37, 241 (1915).
(7) Crotogino.—*Z. Anorg. Chem.*, 24, 247 (1900).
(8) Crotogino y Küster.—*Z. Anorg. Chem.*, 23, 87 (1900).
(9) Maitland.—*Z. Elektrochem.*, 12, 263 (1906).
(10) Farrager.—*J. Am. Chem. Soc.*, 36, 2.259 (1914).
(11) Lewis y Randall.—*J. Am. Chem. Soc.*, 36, 1.975 (1914).
(12) W. C. Brag.—*J. Am. Chem. Soc.*, 32, 932 (1910).
(13) Brag y Connolly.—*J. Am. Chem. Soc.*, 33, 1.485 (1911).
(14) Jones y Schumb.—*Proc. Am. Acad.*, 56, 226 (1921).
(15) A. McKeown.—*Proc. Faraday Soc.*, 17, 517 (1922).
(16) Sammet y Luther.—*Z Phys. Chem.*, 53, 645 (1905).
(17) H. D. Murray.—*J. Chem. Soc.*, 127, 882 (1925).
(18) Jones y Kaplan.—*J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2.066 (1928).
(19) R. H. Gerkee.—*J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1.703 (1922).
(20) Lewis y Brighton.—*J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1.906 (1917).

POTENCIALES DE CUERPOS OXIDANTES. IV. ION FERRICIANURO, *por* A. Ríus *y* R. de Castro

SUMMARY

The authors study the potentials of solutions of potassium ferricyanide for series of different pH values, using an electrode of platinized platinum. Potentials are found to be linear functions of the pH values, with slopes of 1 mV pH in the acid region and of 20 mV/pH in the alkaline region.

Resumen bibliográfico

Casi todas las medidas realizadas con este electrodo lo han sido a base de mezclas de ferricianuro y ferrocianuro potásico; así, Schaum (1) da, según la proporción de ferri a ferrocianuro,

22/ 0,3	E_h = 0,549 voltios.
9/12	= 0,424 »
6/14	= 0,408 »

Bancroft (2) da para E_h=0,705, y Haber (v), 0,433.

Schaum y Linde (4) han medido la f. e. m. de diferentes mezclas, encontrando los siguientes valores:

$[Fe(CN)_6^{3-}]$	$[Fe(CN)_6^{4-}]$	E_h
0,025	0,0001	0,548
0,021	0,004	0,446
0,002	0,025	0,347
0,0007	0,026	0,315
0,0007	0,027	0,293

Estudiando también diferentes mezclas de los mismos cuerpos, encuentra Fredenhagen (5):

$[Fe(CN)_6^{3-}]$	$[Fe(CN)_6^{4-}]$	En CH_3COOH pH = 2,9	En KOH pH = 12,4
0,09	0,01	E_h = 0,693	E_h = 0,523
0,08	0,02	0,676	0,504
0,05	0,05	0,642	0,471
0,02	0,08	0,607	0,436
0,01	0,09	0,588	0,415

Lewis (6) (7), Müller (8) y otros (9, 10 y 11) han encontrado que el potencial depende de la concentración de iones potasio; pero si se trabaja a una determinada concentración de KCl, el potencial sigue la ecuación:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe\ (CN)_6^{4-}]}{[Fe\ (CN)_6^{3-}]}$$

siempre que la suma de las concentraciones de ferri y ferrocianuro sean muy pequeñas comparadas con la concentración de KCl.

Según Davidson (12), la pila formada con solución de ferri y ferrocianuro en KCl frente al electrodo normal de calomelanos da un potencial que se mantiene constante durante más de veinte minutos y que varía según la proporción de ambas sales:

$[Fe\ (CN)_6^{3-}]$	$[Fe\ (CN)_6^{4-}]$	E_h
0,00015	0,00005	0,508
0,00010	0,00010	0,481
0,00005	0,00015	0,454

Trabajando con ferricianuro 0,0014 M y ferrocianuro 0,002 M en solución de cloruro potásico que variaba desde N hasta 0,05 N, encuentra Lewis (6, 7 y 13), a 25°, $E_h = 0{,}4214$, variando este valor con la concentración de ión potasio y aumentando con la cantidad de ferricianuro.

No hemos encontrado en la bibliografía ninguna medida realizada con sólo ferricianuro.

Datos experimentales del ión ferricianuro

Se ha medido el potencial de soluciones de ferricianuro potásico 0,002 molar frente al electrodo normal de calomelanos a 25°.

Todas las medidas se han realizado sin agitar la solución después de la disolución del ferricianuro.

Se forma la pila:

^{+}Pt / $Fe(CN)_6K_3$, 0,002 M en puffer / KCl sat. / KCl N, Hg_2Cl_2, Hg^{-}

Los potenciales se dan referidos al electrodo normal de hidrógeno.

Se trabaja en todas las medidas con electrodo de platino platinado.

En cada pH se han realizado varias medidas con diferentes electrodos, a cada uno de los cuales le corresponde una columna de valores. Como éstos están ordenados según el tiempo, los espacios en blanco indican que en ellos no se ha realizado ninguna lectura.

pH = 1,2

Tiempo	F. E. M. 1.º	2.º	3.º	4.º
1 m.	763			747
2 m.	759			763
3 m.	757			
4 m.	769	769	771	765
8 m.	767	777	777	765
19 m.				761
24 m.	764	777	775	
35 m.				763
39 m.	755	774	775	
52 m.	759	767	770	761
h. 7 m.				757
46 m.	744	756	752	
57 m.				755
h. 27 m.	734	746	744	
42 m.				751
54 m.	726	740	734	
h. 5 m.				751
31 m.	726	734	736	
44 m.	724	730	730	
46 m.				751
h.				751

pH = 3,1

Tiempo	F. E. M. 1.º	2.º	3.º	4.º
1 m.	720			
2 m.		682		
3 m.	728	689	704	
4 m.	731	698		702
6 m.	733	702	712	705
9 m.		701	712	704
14 m.	730			
17 m.		700	712	707
19 m.	730			
24 m.	728			
31 m.		692	706	699
42 m.	692			
45 m.		686	700	694
54 m.	688			
1 h. 28 m.		671	688	680
36 m.	678			
43 m.		663	683	673
54 m.	672	663	680	673
2 h. 1 m.	672			
14 m.		656	676	671
40 m.	665	650	671	667

pH = 5,3

Tiempo	F. E. M. 1.º	2.º	3.º
2 m.	613	622	620
3 m.	614		
8 m.	604	618	613
11 m.	604	621	613
15 m.	604	621	611
22 m.	604	620	608
40 m.	601	617	607
h. 27 m.	591	609	597

pH = 5,9

Tiempo	F. E. M. 1.º	2.º
2 m.	593	610
3 m.	592	
4 m.		611
18 m.	589	612
33 m.	586	610
41 m.	586	601
2 h. 29 m.	579	591
37 m.	578	590
43 m.	578	588
3 h.	578	589
4 h. 21 m.	575	583
34 m.	577	583

pH = 7,4

Tiempo	F. E. M. 1.º	2.º	3.º	4.º	5.º
1 m.		564		587	
2 m.			577	582	
3 m.		566	573	576	581
4 m.	569				
5 m.		560	570	572	572
7 m.	562	559	570	570	573
8 m.	561	558			
10 m.		556			
11 m.	559	555			
13 m.	559	555			
19 m.	563	556			
20 m.			567	565	568
24 m.	563	556	556		
26 m.			565	564	567
33 m.	563	554			
43 m.	563	553			
56 m.			565	562	566
1 h. 9 m.	564	552			
21 m.			559	560	562
37 m.	559	549			
53 m.	561	562	562	562	562
2 h. 6 m.	561	550			
30 m.			564	562	563
47 m.	562	551			
5 h. 7 m.			554	554	556
11 m.	556	546			
20 m.	559	547			
28 m.			558	556	558
41 m.			557	557	558
46 m.	559	548			

pH = 6,9

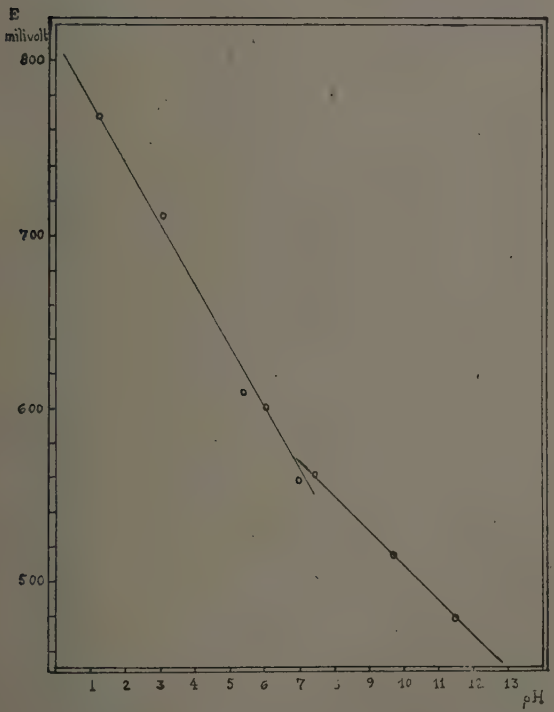
Tiempo	F. E. M. 1.º	2.º	3.º
1 m.	580	584	588
2 m.			580
3 m.	573	578	
5 m.			576
6 m.	570	574	574
1 h. 19 m.	558	560	561
39 m.	559	560	561
4 h. 14 m.	555	557	557
5 h.	556	556	556

pH = 9,7

Tiempo	F. E. M. 1.º	2.º	3.º
2 m.	497 478	522 520	
3 m.			520
4 m.	496 479	519	
5 m.		519	519
6 m.	498 482		
11 m.		524 523	524
12 m.	508 490		
17 m.	516 494		
26 m.		529 529	528
29 m.	520 495		
44 m.	523 501		
49 m.		529 525	525
1 h. 9 m.	527 504		
32 m.		526 525	525
37 m.	525 517		
2 h. 16 m.	518 502		
6 h.	527 513	528 528	528

pH = 11,5

Tiempo	F. E. M		
	1.º	2.º	3.º
34 m.	476	481	481
38 m.	479	481	479
1 h.	473	476	475
18 m.	474	478	476
49 m.	478	478	478
6 m.	478	476	476
2 h.	478	476	476
4 h. 13 m.	478	473	474
38 m.	479	473	474
5 h. 38 m.	480	474	475
53 m.	481	475	475



Potencial del Fe $(CN)_6$ K_3 0,002 Molar, según el pH

Resumen

1.° El potencial varía con respecto al tiempo, tendiendo a u valor límite que es alcanzado más fácilmente con las soluciones a calinas.

2.° Si representamos como ordenadas el potencial, y el pH com abscisas, se obtienen dos líneas, una en pH ácido, con una inclina ción igual a —0,030, y otra en pH alcalino de —0,020.

Sevilla, mayo de 1948.

Laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad.

BIBLIOGRAFIA

(1) Schaun.—*Z. Elektrochem.*, 5, 316 (1899).
(2) Bancroft.—*Z. Phys. Chem.*, 10, 837 (1892).
(3) F. Haber.—*Z. Elektrochem.*, 7, 1.043 (1901).
(4) Schaun y Linde.—*Z. Elektrochem.*, 9, 406 (1903).
(5) Frerenhagen.—*Z. Anorg. Chem.*, 29, 396 (1902).
(6) Lewis y Sargent.—*J. Am. Chem. Soc.*, 31, 355 (1909).
(7) Lewis y Sargent.—*J. Am. Chem. Soc.*, 31, 363 (1909).
(8) Müller.—*Z. Phys. Chem.*, 88, 46 (1914).
(9) Schoch y Felsing.—*J. Am. Chem. Soc.*, 38, 1.926 (1916).
(10) Linhart.—*J. Am. Chem. Soc.*, 39, 615 (1917).
(11) Butler y Davies.—*J. Chem. Soc.*, 125, 1.101 (1924).
(12) Davidson.—*J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2.622 (1928).
(13) Lewis.—*Z. Phys. Chem. Soc.*, 70, 212 (1909).
(14) Pearce y Ongh.—*J. Am. Chem. Soc.*, 60, 80 (1938).

60. SEMIMICROMETODO PARA LA DETERMINACION VOLUMETRICA DEL COBRE EN SUS MINERALES, *por* A. DOADRIO.

SUMMARY

The authors suggest a new method for the volumetric determination of copper, which consists essentially in the attack of a five centigram sample and the precipitation of the copper as cuprous thiocyanate. The isolated precipitate is treated with a hydrolizing mixture of caustic soda and sodium phosphate and an assay of the SCN ion, contained in the filtered solution, is made by the bromatometric method.

En comunicaciones anteriores, publicadas en estos ANALES en colaboración con el Profesor Montequi (1), hemos dado a conocer nuevos semimicrométodos para la determinación volumétrica del molibdeno y níquel en sus minerales, partiendo de unos cinco centigramos de muestra y utilizando técnicas que abrevian considerablemente el tiempo de duración del análisis.

Al pretender establecer métodos de tipo análogo para la determinación del cobre en sus minerales, nos pareció que los métodos más adecuados para conseguir el fin propuesto, serían aquellos en que efectúan la precipitación del metal con un reactivo orgánico, al estado de complejo interno (2). Sin embargo, pronto tuvimos que desistir de su empleo, al no poder aplicar al precipitado una valoración volumétrica sencilla, como era nuestro propósito. Incluso la oxiquinoleína, de tan excelentes resultados para la determinación volumétrica de un gran número de metales (3), no es recomendable en este caso, ya que al efectuar la valoración del BrO_3K en exceso, la sal cúprica reacciona con el yoduro potásico que se añade, dejando yodo en libertad, y falseando los resultados, motivo por el cual se ha propuesto (3) efectuar esta valoración por arsenometría, método que tiene el inconveniente de exigir tres operaciones volumétricas, aumentándose de este modo los errores experimentales y el tiempo de duración del análisis.

Desechados estos métodos escogimos el fundado en precipitar el cobre al estado de tiocianato cuproso (4), por la marcada insolubilidad del precipitado y porque permite la separación del cobre de un gran número de otros metales (estorban solamente mercurio, plomo, selenio, teluro y metales preciosos).

Utilizando este método se han efectuado algunas volumetrías, de las cuales no resultan adecuadas para nuestro objeto, ni la titulación por el método de Volhard (5), ni la modificación del mismo propuesta por Boyer (6), por no dar resultados exactos al valorar pequeñas cantidades de cobre.

Mayor interés ofrecían los métodos basados en valorar el SCN' del precipitado por una volumetría de oxidación. Deremost (7) emplea para esto MnO_4K 0,1 N, y Jamiesson (8) el método yodatométrico de Andrews. No obstante, hemos ensayado estas dos formas de efectuar la valoración y, aparte de su técnica bastante complicada, no hemos conseguido resultados exactos operando con pequeñas cantidades de cobre, probablemente por no conseguirse una oxidación completa del SCN'.

En vista de esto, tratamos de aplicar a este caso el método bromatométrico de valoración de sulfocianatos propuesto por R. Montequi y J. G. Carreró (9) suponiendo que nos reportaría las ventajas, frente a los anteriormente citados, de su técnica más sencilla, buen factor de transformación y posibilidad de valorar con exactitud pequeñas cantidades de SCN', y por lo tanto de cobre. Desde un principio tropezamos con la dificultad de no poder efectuar la retitulación del BrO_3K del modo ordinario, por las causas ya señaladas, inconveniente que tratamos de resolver hidrolizando con sosa cáustica el precipitado de tiocianato cuproso aislado, lo que nos dejaba sobre el filtro el hidróxido cuproso insoluble, pasando a la disolución el SCN' al cual ya se le podía aplicar la bromatometría. Posteriormente tuvimos que ensayar diversos líquidos hidrolizantes, pues la sosa cáustica solubilizaba parcialmente el hidróxido cuproso, obteniéndose resultados por defecto, llegando en conclusión a la técnica que se propone en esta nota.

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepara una disolución de SO_4Cu5H_2O en agua, que contiene sensiblemente 5 miligramos de cobre por centímetro cúbico. Fué valorada por gravimetría al estado de tiocianato cuproso, según las indicaciones de Kolthof (10), y como media de tres determinaciones concordantes obtuvimos un título de 1 c. c.=4,99 mgrs. de cobre.

A continuación se hacen algunos ensayos de valoración bromatométrica, precipitando el cobre como tiocianato cuproso, en tomas, exactamente medidas con bureta, de la disolución de sulfato cúprico. El precipitado obtenido se filtra

a la trompa por un embudo de placa filtrante de poro fino y se lava con agua, hasta que una gota del líquido que filtra no tome coloración con otra de cloruro férrico. Se vierte a continuación sobre el precipitado, en porciones y removiendo, 10 c. c. de HONa 2 n caliente. El líquido que filtra se pasa a un Erlenmeyer con tapón esmerilado de unos 250 c. c. y se agregan 20 c. c de ClH concentrado y 0,5 grs. de BrK. Se enfría el líquido al chorro de la fuente, y luego se va agregando de una bureta solución 0,1 n de BrO_3K, hasta que el líquido tome un color amarillo persistente. Tapar el matraz y dejar estar unos segundos, pasados los cuales se ediciona 1 gr. de IK, se remueve bien y valora el yodo puesto en libertad con $S_2O_3Na_2$ 0,1 n, en presencia de engrudo de almidón.

A continuación se consignan algunos de los números obtenidos:

Núm.	Cu puesto mgrs.	BrO_3K 0,1 n c. c.	$S_2O_3Na_2$ 0,1 n c. c.	Cu hallado mgrs
1	25	25,0	1,6	24,73
2	25	27,1	3,7	24,58
3	25	25,0	1,8	24,45
4	25	28,0	4,6	24,70

Resultados, como se ve, siempre por defecto, que lo atribuímos, en parte, a no lograrse una hidrolisis completa del precipitado, y también a la redisolución parcial del hidróxido cuproso por la sosa cáustica.

Para solventar estos inconvenientes, tratamos de sustituir la sosa por diversos líquidos hidrolizantes, obteniendo los mejores resultados con una mezcla a volúmenes iguales de HONa 2 n y solución de fosfato sódico al 20 por 100.

Al efectuar la valoración del BrO_3K 0,1 n en exceso, tomaba el engrudo de almidón muchas veces un tono vinoso, siendo difícil de observar el viraje, por efectuarse muy lentamente. Pudimos comprobar que en este hecho influye la acidez clorhídrica, ya que si se diluye con bastante agua antes de efectuar la valoración, el viraje se observa bien y no aparece el tono vinoso. Sin embargo, vimos que era más conveniente hacer la dilución con unos 200 c. c. de agua momentos antes de añadirse el engrudo de almidón.

La precipitación del cobre al estado de tiocianato cuproso conviene hacerla en caliente, ya que de este modo el precipitado se conglomera mejor y la reducción de la sal cúprica es casi instantánea. La filtración de este precipitado puede hacerse inmediatamente después de efectuada su precipitación; determinaciones efectuadas dejando reposar veinticuatro horas, como recomiendan algunos autores, no hicieron variar los resultados.

En definitiva, la técnica que proponemos para la determinación bromatométrica del cobre es la que sigue:

La solución de sal cúprica (de 5 a 50 mgrs. de cobre), diluída a unos 100 c. c. débilmente acidulada con ácido sulfúrico, se trata con 10 c. c. de solución de bisulfito sódico al 20 por 100. Se calienta a unos 60-70° y se añade, gota

a gota y removiendo, solución doble normal de sulfocianato potásico hasta precipitación completa, evitando añadir un exceso. Dejar reposar el precipitado algún tiempo, pasado el cual, se filtra por un embudo filtrante de poro fino y se lava con agua, hasta que el líquido filtrado no tome coloración con unas gotas de solución de cloruro férrico. Luego se añade sobre el precipitado, poco a poco y removiendo, 10 c. c. de una mezcla a volúmenes iguales de HONa 2 n y solución de fosfato sódico al 20 por 100 en caliente, lavando al final con unos 15 c. c. de agua. La solución alcalina filtrada se pasa a un Erlenmeyer de 250 c. c. y se agregan 20 c. c. de ClH concentrado y 0,5 grs. de BrK. Se enfría el líquido al chorro de la fuente y se añade solución de BrO_3K 0,1 n, colocada en una bureta, hasta que el líquido tome color amarillo persistente. Dejar estar unos segundos (aunque el líquido se decolore, proseguir la valoración) y añadir luego 1 gr. de IK, remover bien y valorar con $S_2O_3Na_2$ 0,1 n. Cuando está próximo el viraje, diluir con unos 200 c. c. de agua, añadir el engrudo de almidón y proseguir la valoración. 1 c. c. de BrO_3K 0,1 n = 1,056 mgrs. de Cu.

Los resultados obtenidos se indican a continuación:

Núm.	Cu puesto mgrs.	BrO_3K 0,1 n c. c	$S_2O_3Na_2$ 0,1 n c. c.	Cu hallado mgrs.	Diferencias mgrs.
1	5,0	5,6	0,90	4,93	0,07
2	5,0	6,0	1,20	5,03	0,03
3	10,0	10,5	1,10	9,89	0,11
4	10,0	10,7	1,15	10,08	0,08
5	12,5	14,0	2,10	12,53	0,03
6	12,5	14,0	2,10	12,53	0,03
7	15,0	15,2	1,10	14,90	0,10
8	15,0	15,0	0,80	14,99	0,01
9	20,0	19,6	1,25	19,91	0,09
10	20,0	20,0	1,20	19,86	0,14
11	20,0	21,0	1,95	20,12	0,12
12	20,0	21,0	2,00	20,06	0,06
13	25,0	27,0	3,15	25,11	0,11
14	25,0	25,0	1,25	25,12	0,12
15	25,0	25,0	1,30	25,08	0,08

Aplicación del método propuesto al análisis de minerales de cobre.—El ataque de los minerales de cobre se efectúa de modo diferente según su composición química. Los sulfuros se atacan bien con una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico y gotas de bromo (11); con nitrato diluído (5), o con nítrico concentrado y clorato potásico (5). Los óxidos, aunque pueden llegar a atacarse por vía húmeda, es más conveniente fundirlos con pirosulfato potásico. Para el ataque completo de los carbonatos es suficiente el ácido clorhídrico diluído.

La técnica que proponemos para el ataque y valoración del cobre en sus minerales es la que sigue:

Se pesan unos cinco centigramos del mineral, muy finamente pulverizado y tamizado, y puestos en un vaso de 150 c. c., se tratan con 15 c. c. de nítrico

concentrado. Se tapa el vaso con un vidrio de reloj y se calienta en baño de arena hasta ataque completo (residuo claro); si esto no se logra fácilmente, añadir 10 c. c. de clorhídrico concentrado y proseguir la calefacción. Una vez efectuado el ataque se añaden 20 c. c. de agua, se hierve el líquido y filtra El líquido filtrado, colocado en vaso de 150 c. c., se trata con amoníaco hasta ligera alcalinidad y luego se acidula ligeramente con sulfúrico diluído. Ahora se agrega solución de bisulfito sódico hasta decoloración (reducción de la sal férrica) y 5 c. c. más en exceso. Se calienta a unos 70° y precipita con solución de SCNK 2 n. El precipitado obtenido se filtra, lava y valora según hemos indicado.

Empleando esta técnica, hemos efectuado la valoración de diversos minerales de cobre, procedentes en su mayoría de la provincia de Huelva, haciendo al mismo tiempo su valoración por el método yodométrico (12) como control.

Núm.	Método propuesto				Método de control
	Pesado mineral	BrO_3K 0,1 n c. c.	$S_2O_3Na_2$ 0,1 n c. c.	% Cu	% Cu
1	0,1008	9,7	2,1	7,81	8,04
2	0,1023	9,5	2,0	7,76	—
3	0,0518	10,8	2,05	17,78	17,51
4	0,0558	11,9	2,65	17,46	—
5	0,1005	13,0	1,35	12,18	12,24
6	0,1009	13,2	1,50	12,18	—
7	0,0923	10,2	1,55	9,87	10,06
8	0,1027	8,4	1,50	7,03	7,15
9	0,0960	6,3	1,35	5,39	5,50
10	0,0572	33,1	1,15	58,98	58,98
11	0,1000	4,6	0,80	4,01	3,92
12	0,1006	4,6	0,95	3,85	—
13	0,1035	5,5	1,30	4,30	4,24
14	0,1040	5,2	1,05	4,22	—
15	0,1009	4,2	0,6	3,77	3,78
16	0,0993	3,8	0,65	3,66	—

Instituto «Alonso Barba».
Sección de Química Analítica Aplicada

BIBLIOGRAFIA

(1) R. MONTEQUI y A. DOADRIO: *An. Soc. Esp. F. y Q.*, 43, 1141 y 115[illegible] (1947).

(2) Ver, p. e.: H. BILTZ y O. HÖDTKE: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 66, 426 (1910) F. FEIGL: *Ber. Dtsch. Chem Gess.*, 63, II (1928-1930); F. HECHT y R. REISSNER: *Microchemie* (N. F.), 17, 130 (1935); R. BERG: *Z. Anal. Chem.*, 70, 341 (1927); G. SPACU y J. DITT: *Z. Anal. Chem.*, 71, 185 (1927); G. SPACU: *Z. Anal. Chem.*, 77, 334 (1929), 89, 187 (1932), 9 P., 182 (1932); P. R. RAY y M. K. BOSE: *Z. Anal. Chem.*, 95, 400 (1933); F. FUNK y M. DITT: *Z. Anal. Chem.*, 93, 241 (1933); R. BERG y ROEBILNG: *Angew. Chem.*, 48, 597 (1935); G. SPACU y M. KURAS: *Z. Anal. Chem.*, 102, 24 (1935), 104, 88 (1936).

(3) R. BERG: «Die analytische Verwendung der o-oxiquinolein». Stuttgart (1938).

(4) RIVOT: *C. R. Acad. des Sciences*, 38, 868 (1854) y BUSSE: *Z. Anal Chem.*, 17, 53 (1878).

(5) W. SCOTT: «Standard Methods of Chemical Analysis». New York (1939).

(6) BOYER: *Ber. Dtsch. Chem. Gess.*, 67, 119 (1934).

(7) J. DEMOREST: *Ind. Eng. Chem.*, 5, 215 (1913).

(8) G. S. JAMIESSON: *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 760 (1908) y F. B. CLARDY y G. EDWARDS: *Ind. Eng. Chem. Anal. Edt.*, 17, 791 (1945).

(9) R. MONTEQUI y J. G. CARRERÓ: *An. Soc. Esp. F. y Q.*, 31, 242 (1933)

(10) M. KOLTHOFF: *Z. Anal. Chem.*, 72, 337 (1927).

(11) W. BILTZ y H. BILTZ: «Ausführung Quantitativer Analysen» (1940).

(12) TREADWELL: «Tratado de Química Analítica» (1945).

81. CRITICA DE ALGUNOS SEMIMICROMETODOS PARA LA DETERMINACION VOLUMETRICA DE SULFATOS, *por* M.ª ANTONIA DE LAMO y A. DOADRIO.

SUMMARY

The investigation was initially undertaken with the object in mind of studying the most adequate semimicromethod capable of substituting Carius' method in making an assay of the sulphur contained in organic compounds. As our endeavour was to make a volumetric assay of the sulphate ion obtained after combustion, a previous critical study of all the methods that have been worked out for this purpose and suited for determining between 10 and 50 mgr. of sulphuric acid, was found to be necessary. In this paper we publish the results, obtained in these experiments, in connection with the four methods tried. 1. Precipitation with final iodometry (the classical chromate method). 2. Volumetric analysis (by difference) using an internal indicator (phosphate method). 3. Direct volumetric analisis with internal and external indicator (rhodizonic acid method). 4. Volumetric analisis with precipitation and final acidimetry (benzidine method). We have found that this fourth method, when practiced as described, is the most advantageous of the four if we take into account, the facilities found in obtaining the required reagents, the simplicity with which it may be carried out and the reliability of the results obtained.

Bien conocidos son de todos los analistas las molestias inherentes a la determinación del azufre en las sustancias orgánicas por el procedimiento de Carius. Para evitarlos, se han propuesto diversos métodos en los últimos años. Aparte alguno en que previamente se reduzca el azufre orgánico a sulfuro por fusión con metal alcalino (1) y otro que oxida primero y reduce más tarde el sulfato a sulfuro (con mezcla de yodhídrico, clorhídrico e hipofosforoso) que transforma en sulfuro cádmico y valora después por yodometría (2), lo general es que impliquen la oxidación del azufre a ión sulfúrico que se valora al fin por pesada o volumetría. Los nuevos métodos tomaron vuelo sobre todo desde la utilización sistemática del ácido perclórico para la combustión rápida de las sustancias orgánicas, en los que han trabajado con reiteración Kahane en Francia (3) y Smidt en Norteamérica (4). Nosotros hemos realizado numerosísimas determinaciones a base de la técnica preconizada por Kahane (op. cit., pág. 60), bien utilizando su mismo aparato de ataque la mezcla nitroperclórica en presencia de anhídrido yódico como catalizador, ya quemando con mezcla de ácido perclórico y perhidrol, o catalizando con ácido crómico o vanádico (5), ya

valiéndonos de un aparato propio que considerábamos más cómodo y ventajoso que el de Kahane. Los resultados obtenidos son todavía inciertos y poco concluyentes, por lo que nos abstenemos de publicarlos en tanto no podamos extraer de nuestras experiencias conclusiones más terminantes.

También se ha propuesto utilizar como oxidante el permanganato potásico alcalino (6). Bastante difusión ha tenido en Norteamérica la determinación de azufre en productos orgánicos por combustión en la llamada bomba de oxígeno de Parr (7) y subsiguiente valoración del ácido sulfúrico originado. En una publicación reciente (8) se describe un horno para combustión de la sustancia orgánica y determinación del azufre, horno al que se atribuyen ventajas manifiestas sobre la bomba de Parr.

Vemos, pues, que, en general, los métodos que pretenden sustituir al Carius implican al fin una valoración del ión sulfúrico, que era ventajoso hacer por volumetría (9). Verdad es que cuando la combustión se hace con oxígeno y están ausentes los halógenos de la materia orgánica pudieran obtenerse buenos resultados por una simple acidimetría, pero es conveniente resolver el problema con más generalidad. Como la sustancia orgánica que nosotros pesábamos (de 3 a 5 mgrs.) no daba de ordinario una cantidad de ión sulfúrico no superior a 50 mgrs., hemos fijado las probabilidades de los métodos por cantidades de dicho ión comprendidas entre 10 y 50 mgrs. (correspondientes entre 10 y 50 mgrs. de azufre).

METODO DEL CROMATO

Entre los diversos procedimientos recomendados de antiguo para la determinación volumétrica de sulfatos (10), destacan aquellos que tienen como fundamento la utilización de cromatos. Estos métodos son susceptibles de numerosas variantes. Probamos primero el sencillo procedimiento de añadir con una bureta a la disolución hirviente de sulfato que va a valorarse (primero neutralizada y acidulada luego ligeramente con clorhídrico), Cl_2Ba 0,1 n hasta pequeño pero manifiesto exceso. Después de hervir unos minutos neutralizamos con amoníaco, acidulamos ligeramente con acético y procedimos a la precipitación de exceso de sal bárica con solución de cromato amónico hasta color amarillo del líquido sobrenadante. Estas operaciones se llevan a cabo en un tubo de centrífuga de

40 c.c. Una vez terminada se dejaba reposar un rato y se centrifugaban, lavando luego el precipitado varias veces con agua hirviente hasta eliminar por completo el cromato soluble. El precipitado se ponía en suspensión en clorhídrico y se adicionaba yoduro potásico, titulando después con tiosulfato el yodo liberado. Restando el tiosulfato gastado del volumen de Cl_2Ba 0,1 n adicionado se tenía el correspondiente al SO''_4. Con este proceder, aparte de no ser muy rápido, los resultados fueron algo irregulares, por lo que nos abstenemos de consignarlos.

Cabía recurrir a alguno de los métodos que utilizaron como agente de precipitación la solución clorhídrica de cromato bárico sensiblemente en la forma primitiva de Andrews (11), este método es recomendado en muchos tratados clásicos de Química Analítica (12). En síntesis, después de precipitar el SO''_4 con la solución clorhídrica de cromato bárico se hierve con CO_3Ca o alcaliniza con amoníaco y se filtra y lava el precipitado, mezcla de sulfato y cromato bárico. Como en el filtrado aparece ahora una cantidad de ión crómico que justamente se equivale con la de sulfato existente ($CrO_4Ba + SO''_4 \rightarrow SO_4Ba + CrO''_4$), esta última podría inferirse de la titulación yodométrica de aquélla. Pero al fin este método obliga a una filtración y lavado completo del precipitado (más difícil el lavado, según ya indicó Andrews, cuando la neutralización se hace con amoníaco, que es lo más cómodo), lo que le quita sus principales ventajas, pues después de filtrar y lavar un sulfato bárico nada más sencillo que su determinación ponderal. Nos pareció más racional recurrir a las variantes del procedimiento en que se diluye a volumen conocido y titula el cromato en una fracción. Precisamente una de ellas, el proceder de Keinke (13), se ha recomendado para pequeñas cantidades de sulfatos. La disolución problema neutralizada se mezcla con 10 c.c. de $Cr_2O_7K_2$ 0,1 n y se precipita con 10 c.c. de Cl_2Ba 0,1 n que se corresponde exactamente con la disolución de cromato. Después de breve reposo se diluye a 30 c.c. y se centrifuga en un tubo de centrífuga perfectamente seco de 40 c.c. a 50 c.c., a gran velocidad durante 20 minutos, se pipetean 20 c.c. del líquido que sobrenada, se acidulan con ClH, adiciona IK y valora con $S_2O_3Na_2$ 0,1 n. El método es rápido, pero la necesidad de hacer tantas mediciones y la utilización final de $Cr_2O_7K_2$ 0,01 n obligan a cuidados extremos si se quieren lograr resultados aceptables.

Como resumen de muy diversas experiencias, recomendamos el

modo de proceder que se describe a continuación, que viene a s
en líneas generales, el indicado por Kolthoff (14). Se comien
por preparar cromato bárico puro exento de cromatos solubles
agua y de sales báricas solubles en agua o carbonato bárico, pa
lo cual se calienta a ebullición una disolución de Cl_2Ba y se pre
pita por otra de CrO_4K_2. El precipitado se filtra, se lava prime
con agua hirviente que contenga algo de ácido acético y despu
con agua destilada, y se deseca y guarda al abrigo del polvo. Com
agente de precipitación se emplea una disolución preparada triti
rando un gramo del producto con unos 25 c.c. de agua y 7,5 c.
de ClH concentrado y diluyendo hasta 250 c.c. No conviene qu
lleve mucho tiempo preparado, pues puede determinar reducci
nes de ácido crómico que falsean los resultados. Para hacer ahor
la determinación, la disolución problema, diluída a unos 15 c.c.
previamente neutralizada con HOK si no lo estaba, se acidula co
dos o tres gotas de ClH concentrado. Se añade, agitando, un ex
ceso de solución clorhídrica de cromato bárico, también calentad
hasta casi hervir (*), se hierve aún dos o tres minutos, se neutraliz
con amoníaco hasta viraje al amarillo puro y se deja enfriar de me
dia a una hora. Se pone todo en un matraz aforado de 100 c.c.
lavando bien el vaso de precipitados, y se diluye hasta la muesca
En fin, se filtra por un filtro de cuantitativa y cuando se puede
pipetear 50 c.c. del filtrado, se valora sobre éstos yodométrica
mente con tiosulfato sódico 0,1 n colocado en bureta fina, el cro
mato existente.

1 c.c. de $S_2O_3Na_2$ 0,1 n=0,0096 grs. de SO''_4.

He aquí algunos de los resultados obtenidos por este proce
dimiento: El sulfúrico a valorar procedía de una disolución 0,1 n
de SO_4H_2 determinado por gravimetría con sal bárica.

(*) Por 50 mgrs. de sulfúrico, se requieren unos 33 c. c. de la disolución clorhídrica de cromato bárico.

SO_4H_2 puesto	$S_2O_3Na_2$ 0,1 n gastado	SO_4H_2 hallado
19,6 mgrs.	2 c. c.	19,2 mgrs.
19,6 »	1,98 »	19,1 »
31,3 »	3,26 »	31,3 »
31,3 »	3,24 »	31,1 »
37,9 »	3,9 »	37,8 »
37,9 »	4,18 »	40,2 »
47,5 »	4,9 »	47,5 »
47.5 »	4,97 »	47,8 »

METODO DEL FOSFATO

Este método, tal como le han preconizado Randall y Stevenson (15), no puede ser más sencillo. Se basa en que si a una disolución acuosa, ligerísimamente acidificada al rojo de metilo, se adiciona una gota de fosfato disódico PO_4HNa_2, el indicador vira al amarillo por la hidrólisis del fosfato. Pero si hay en presencia sal bárica, ésta reacciona según la ecuación $Ba^{++} + PO_4H'' \rightarrow PO_4HBa$, y el viraje no se produce hasta que todo el ión bárico haya reaccionado. Para que la reacción se produzca cuantitativamente en el sentido indicado se precisa que el ambiente de precipitación contenga alcohol etílico en proporción no inferior al 27,5 %.

He aquí el modo de operar que aconsejan los autores cuando aplican su método a la determinación de sulfatos: a la disolución problema de sulfatos, acidificada y aproximadamente 0,05 M, se añade, agitando mecánicamente, una disolución valorada de Cl_2Ba aproximadamente 0,05 M. La solución, sin filtrar, se pone neutra al rojo de metilo con un álcali y vira de nuevo al rojo con una gota de ClH 0,1 n. Se adiciona ahora suficiente alcohol para asegurar una solución final conteniendo más del 27,5 %. El exceso de cloruro bárico se titula con fosfato disódico, aproximadamente 0,05 M, hasta amarillo permanente. La disolución de PO_4HNa_2 es estandardizada frente al cloruro bárico sin sulfato; en la valoración, éste se aprecia por diferencia.

Se comprende el interés que despertó en nosotros este sencillo método, tanto más cuanto que los autores acompañan su publicación de una tabla correspondiente a cantidades de ácido sulfúrico comprendidas entre 25 y 60 mgrs., el margen que nos interesaba.

Sus resultados parecen aceptables aplicando el método a la determinación de azufre en petróleo previa combustión en bomba de oxígeno. Como no es necesario filtrar, dicen tardar 10 minutos en una valoración ordinaria, y 35 cuando hay que quemar previamente. Pues bien, a pesar de todo lo expuesto, nuestra experiencia es, hasta ahora, muy poco favorable a este método, sin que podamos precisar la causa. Aunque hemos extremado las precauciones purificando bien el fosfato disódico empleado, fijando con cuidado la riqueza del alcohol, etc. Cada gota de fosfato que añadimos provocaba un viraje al amarillo que tardaba algún tiempo en volver al rojo, y en todo caso la persistencia del viraje llegaba claramente antes de lo correspondiente a la sal bárica puesta. No hemos podido lograr, pues, con la técnica expuesta, números aceptables.

METODO DEL RODIZONATO SODICO

Desde que Feigl (16) preconizó el empleo del rodizonato sódico $CO--CO-CONa$ / $CO-CO-CONa$ como útil para una reacción coloreada del ión bario, despertó en los analistas esperanzas de su posible empleo incluso como indicador interno para una volumetría directa de sulfúrico con disolución titulada de cloruro bárico, lo que hasta entonces no había sido posible por ningún procedimiento. Por desgracia, no es fácil procurarse el reactivo, y su preparación resulta larga, difícil y de rendimientos pobres.

Para las comprobaciones que siguen, hemos conseguido obtener algunos gramos siguiendo al detalle las prescripciones de G. Gutzeit (17).

Encaminamos primeramente nuestra crítica a comprobar las prescripciones de Strebinger y Zambony, en su trabajo de 1936 (18) acerca de la determinación volumétrica de sulfatos en presencia de rodizonato sódico. Comienza este trabajo refiriendo a otro anterior, donde sugiere por vez primera el método (19), y a los juicios contradictorios de que hasta entonces había sido objeto. Preconizan que la disolución de sulfúrico que va a analizarse sea por lo menos 0,2 n e indican que el volumen total en la titulación debe ser lo menor posible. Ellos valoran en sus experimentos de 2 a 7 c.c. de soluciones 0,2 n de diversos sulfatos a los que añade un volumen igual de solución 0,5 n de cloruro bárico, valorando el exceso de

éste con solución 0,2 n de SO_4K_2. Como indicador se emplean 15 mgrs. de rodizonato sódico disueltos en 5 c.c. de agua, de cuya disolución se aplican 10 gotas en cada valoración. El indicador se obtiene siempre reciente y con la cantidad indicada hay para ocho o diez valoraciones.

La citada técnica no ha resultado muy a propósito para nosotros, que pretendíamos valorar pequeñas cantidades de sulfatos. La excesiva concentración de los reactivos y dificultades para apreciar bien el viraje final hicieron que muchas veces las determinaciones se hicieran con demasiado error.

Resultados mejores, para nuestro objeto, hemos conseguido siguiendo los consejos de Mutchin y Pollak (20) que titulan directamente los sulfatos con solución de cloruro bárico aplicando rodizonato sódico como indicador al toque. Comprobamos este procedimiento con una disolución de sulfato amónico cuyo título conocíamos por previa valoración gravimétrica cuidadosa, y que resultó contener 1,9 mgrs. de ión sulfúrico por c.c.

He aquí el modo de proceder: Se coloca en un erlenmeyer de tapón esmerilado la disolución de sulfato amónico a titular y se diluye convenientemente con agua destilada hasta un volumen final de 50 a unos 150 c.c. Se añade con una bureta Cl_2Ba 0,2 n, previamente valorado por gravimetría, de modo que su cantidad sea 0,3 a 0,5 inferior a la calculada. La adición puede hacerse con rapidez, aunque bajo constante agitación, y aun se prolonga ésta después cosa de un minuto. Ahora se prosigue la adición de cloruro bárico gota a gota, agitando de cada vez con fuerza. Se extrae con una varilla una gota del líquido y se toca con ella una tira de papel impregnado con solución concentrada de rodizonato sódico, deslizando la varilla sobre el papel unos tres segundos. Se prosigue hasta que al toque aparezca la primera coloración roja. Entonces se hace la lectura, y como control se añade una gota más de cloruro bárico, que ahora provoca en el ensayo al toque un color rojo mucho más vivo.

En el cuadro que sigue se anotan los resultados que obtuvimos:

$SO_4(NH_4)_2$ c. c.	H_2O añadida	Cl_2Ba 0,2 n	SO_4'' hallado mgrs.	SO_4'' teórico mgrs
2	50	0,42	3,8	3,8
2	50	0,45	4,1	3,8
4	50	0,85	7,7	7,6
4	50	0,85	7,7	7,6
6	50	1,25	11,3	11,4
6	50	1,3	11,8	11,4
8	50	1,7	15,4	15,2
8	50	1,65	14,9	15,2
10	80	2,15	19,4	19,0
10	80	2,2	19,9	19,0
15	80	3,25	29,0	28,6
15	80	3,2	29,0	28,6
20	100	4,15	38,64	38,1
20	100	4,15	38,64	38,1
25	100	5,25	47,5	47,6
25	100	5,2	47,1	47,6
30	125	6,3	57,0	57,1
30	125	6,25	56,6	57,1

Hace poco tiempo se ha publicado un estudio de Sundberg y Royer (21) sobre la microdeterminación de azufre y halógenos usando un aparato de Grote modificado. Cuando la materia orgánica contiene, además de azufre, nitrógeno, alcalinos o halógenos, verifica la titulación del sulfúrico originado por volumetría directa con Cl_2Ba 0,01 n usando como indicador interno el rodizonato sódico, continuando el líquido se titula, después de rigurosamente neutralizado, 50 por 100 de alcohol de 95 %. El autor da números que acreditan el método como bueno. Por la gran delicadeza de la tecnica y por no disponer del filtro especial de Hablett (22), que recomiendan para apreciar mejor el fin, no hemos podido nosotros formar un juicio definitivo respecto a este modo de proceder.

METODO DE LA BENCIDINA

Los procedimientos para valorar sulfatos basados en su precipitación al estado de sulfato de bencidina, aunque arranca de comienzos de siglo, continúa siendo en nuestros días objeto de múltiples publicaciones, prueba del especial interés que ha merecido a

los analistas. Entre la primitiva publicación de Müller (23), de la que arranca el conocido trabajo de Raschig (24), y la moderna de Platner (25), existen numerosas aportaciones a la mejor y más práctica realización de este procedimiento, defendiendo algunos la conveniencia de un final colorimétrico (26) aunque lo general es que se refieran a la volumétrica (27). Las concentraciones de los reactivos precipitantes en clorhidrato de bencidina varían grandemente, desde contener 40 grs. de bencidina por litro en el de Raschig hasta solamente 2 grs. en el mismo volumen en el recomendado por Pincussen (28) para microvaloración de sulfatos. Como este autor, intentamos al principio nosotros valernos de la centrifugación para separar el sulfato de bencidina, pero no nos acompañó el éxito. Tampoco encontramos ventajas en la adición de acetona para favorecer la precipitación que tanto recomienda Platner (25).

No vamos a detallar aquí los numerosos tanteos y valoraciones que hicimos hasta encontrar, en los límites de sulfatos que nos interesaban, la concentración más conveniente del reactivo precipitante, la del líquido de lavado, modo más cómodo de filtración, etcétera. Describiremos el método tal como nosotros le aconsejamos como resultado de nuestras investigaciones.

Reactivos: Hemos empleado solución de clorhidrato de bencidina que contenía 16 grs. por litro. Para preparar el clorhidrato necesario se parte de 11,454 grs. de bencidina y 10,8 c.c. de clorhídrico de 22° B, dejando estar en contacto varios días, agitando de vez en cuando y filtrando después a frasco oscuro.

Hemos empleado solución saturada de sulfato de bencidina como líquido de lavado y llevá un gramo de sulfato de bencidina por litro, preparado a partir de 1,76 c.c. de sulfúrico 2 n y 0,654 grs. de bencidina dejándolo en contacto durante varias horas y lavando por decantación bastantes veces con agua destilada; se mezcla entonces el precipitado con agua hasta 1.000 c.c. agitando fuertemente y se pasa a un frasco oscuro, para filtrar en el momento de usarlo.

Puesto que partimos para ver la exactitud del método de sulfúrico 0,1 n empleando los c.c. necesarios que caen dentro de nuestro límite, usamos para su titulación NaOH 0,05 n. Como indicador empleamos fenolftaleína al 0,5 % en alcohol del 50 %.

Al sulfúrico problema añadimos agua destilada suficiente hasta un volumen de 50-60 c.c., calentamos entonces a 60° añadiendo

10 c.c. del reactivo clorhidrato de bencidina lentamente y con agitación constante, se deja enfriar a la temperatura ambiente, con lo que el precipitado de sulfato de bencidina, blanco y cuajoso, sedimenta rápidamente y puede ser filtrado sobre un papel delgado. Nosotros empleamos con éxito para la filtración por ser más rápido un embudo, en cuya boca se pone un tapón de algodón. Se lava el precipitado con solución saturada de sulfato de bencidina hasta que el agua de lavado no dé reacción ácida al tornasol, pasamos luego el filtro o el algodón con el precipitado a un vaso, en el caso de utilizar algodón se hace un lavado minucioso del embudo con agua destilada y se macera con 100 c.c. de agua el papel o algodón para que quede libre el precipitado. Una vez hecho esto se titula con la solución 0,05 n de NaOH usando un c.c. de fenolftaleína como indicador; cuando adquiere un leve color rosa, se hierve, con lo que desaparece y se titula hasta color rojo estable.

Hemos tanteado las cantidades de solución de clorhidrato de bencidina que permiten una precipitación total del sulfúrico y en nuestro caso, se ha visto que esto ocurre al añadir 10 c.c. del reactivo.

Puesto que en la oxidación perclórica del azufre de la materia orgánica, la acidez puede impedir la precipitación del ión SO''_4 con clorhidrato de bencidina, hemos visto las cantidades de ácido perclórico que pueden estar presentes y en qué momento impide la perfecta precipitación.

Después, neutralizando con amoníaco, sosa y potasa, hemos visto la marcha de esta precipitación.

Viendo los c.c. de NaOH 0,05 n teóricos y los gastados, nos hacemos idea de la precisión del método.

Cantidad de reactivo

Sust. puesta	Reactivo	Cantidad de reactivo	Na OH 0,05 n teórica	Na OH 0,05 n gastada
0 c. c. SO_4H_2 0,1 n	16 grs/l.	10 c. c.	20,0 c. c.	20,16 c. c.
0 » »	»	10 »	20,0 »	20,34 »
5 » »	»	10 »	10,0 »	10,11 »
5 » »	»	10 »	10,0 »	9,95 »
5 » »	»	10 »	10,0 »	9,9 »
5 » »	»	8 »	10,0 »	10,04 »
5 » »	»	8 »	10,0 »	9,99 »
5 » »	»	6 »	10,0 »	10,19 »
5 » »	»	6 »	10,0 »	9,9 »
5 » »	»	4 »	10,0 »	8,16 »
5 » »	»	4 »	10,0 »	9,30 »

Puesto que siempre debe quedar el reactivo en exceso, vemos ue la cantidad de 10 c. c. de la solución de clorhidrato de bencidi-a para los c. c. de SO_4H_2 que empleamos es la más acertada.

Añadimos ahora a nuestro problema cantidades crecientes de cido perclórico de 1,54 de densidad, viendo lo que admite sin una lteración notable en los resultados.

Perclórico sin neutralizar

Sust puesta	ClO_4H $d=1,54$	Reactivo	Cantidad	NaOH 0,05 n gastada	NaOH 0,05 n teórica
c. c. SO_4H_2 0,1 n	0,2 c. c.	16 gr/l.	10 c. c.	9,95 c. c.	10,0 c. c.
» »	0,2 »	»	10 »	10,16 »	10,0 »
» »	0,4 »	»	10 »	10,35 »	10,0 »
» »	0,5 »	»	10 »	9,90 »	10,0 »
1 » »	0,5 »	»	10 »	10,39 »	10,2 »
1 » »	0,5 »	»	10 »	10,19 »	10,2 »
» »	1,0 »	»	10 »	9,71 »	10,0 »
» »	1,0 »	»	10 »	9,68 »	10,0 »
» »	1,5 »	»	10 »	8,07 »	10,0 »
» »	1,5 »	»	10 »	9,11 »	10,0 »
» »	2,0 »	»	10 »	8,17 »	10,0 »
» »	2,0 »	»	10 »	7,69 »	10,0 »

Perclórico neutralizado con amoníaco

Sust. puesta	ClO_4H $d = 1,54$	Reactivo	Cantidad de reactivo	NaOH 0,05 n gastada	NaOH 0,05 n teórica
5 c. c. SO_4H_2 0,1 n	0,2 c. c.	16 gr/l.	10 c. c.	10,11 c. c.	10,0 c. c.
5 » »	0,2 »	»	10 »	10,16 »	10,0 »
5 » »	0,5 »	»	10 »	9,81 »	10,0 »
5 » »	0,5 »	»	10 »	10,01 »	10,0 »
5 » »	0,8 »	»	10 »	10,19 »	10,0 »
5 » »	0,8 »	»	10 »	9,99 »	10,0 »
5 » »	1 »	»	10 »	10,09 »	10,0 »
5 » »	1 »	»	10 »	10,09 »	10,0 »
5,1 » »	1,5 »	»	10 »	10,39 »	10,2 »
5 » »	1,5 »	»	10 »	10,09 »	10,0 »
5 » »	2 »	»	10 »	9,99 »	10,0 »
5 » »	2 »	»	10 »	9,90 »	10,0 »
5 » »	2,25 »	»	10 »	9,99 »	10,0 »
5 » »	2,25 »	»	10 »	9,71 »	10,0 »
5 » »	3 »	»	10 »	9,90 »	10,0 »
5 » »	3 »	»	10 »	10,29 »	10,0 »
5 » »	3,5 »	»	10 »	10,1 »	10,0 »
5 » »	3,5 »	»	10 »	10,28 »	10,0 »

Vemos que la neutralización con amoníaco va bien, no así la que se hace con hidróxido potásico, pues aunque los resultados son aceptables, como se ve en el siguiente cuadro, el precipitado de perclorato potásico estorba al lavar haciéndonos invertir más tiempo.

Perclórico neutralizado con KOH

Sust. puesta	ClO_4H $d = 1,54$	Reactivo	Cantidad de reactivo	NaOH 0,05 n gastada	NaOH 0,05 n teórica
5 c. c. SO_4H_2 0,1 n	2,5 c. c.	16 gr/l.	10 c. c.	9,89 c. c.	10,0 c. c.
5 » »	2,5 »	»	10 »	10,08 »	10,0 »
5 » »	3 »	»	10 »	10,08 »	10,0 »
5 » »	3 »	»	10 »	10,30 »	10,0 »
5 » »	4 »	»	10 »	10,28 »	10,0 »
5 » »	4 »	»	10 »	9,89 »	10,0 »
5 » »	5 »	»	10 »	10,03 »	10,0 »
5 » »	5 »	»	10 »	9,40 »	10,0 »

Perclórico neutralizado con sosa (33 por 100)

Sust. puesta	ClO_4H $d = 1,54$	Reactivo	Cantidad de reactivo	NaOH 0,05 n gastada	NaOH 0,05 n teórica
5,1 c. c. SO_4H_2 0,1 n	0,5 c. c.	16 gr/l.	10 c. c.	10,14 c. c.	10,2 c. c.
5,1 » »	0,5 »	»	10 »	10,02 »	10,2 »
5,1 » »	1 »	»	10 »	10,1 »	10,2 »
5,1 » »	1 »	»	10 »	10,17 »	10,2 »
5,1 » »	2 »	»	10 »	10,21 »	10,2 »
5,1 » »	2 »	»	10 »	9,99 »	10,2 »
5,1 » »	3 »	»	10 »	9,65 »	10,2 »
5,1 » »	3 »	»	10 »	10,18 »	10,2 »
5,1 » »	4 »	»	10 »	9,4 »	10,2 »
5,1 » »	4 »	»	10 »	10,2 »	10,2 »
5,1 » »	5 »	»	10 »	7,71 »	10,2 »
5,1 » »	5 »	»	10 »	7,5 »	10,2 »

Sección de Química Analítica Aplicada.
Instituto «Alonso Barba».

BIBLIOGRAFIA

(1) W. ZIMMERMANN: *Z. Analyt. Ch.*, 126, 209 (1943).

(2) LUKE: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 298 (1945).

(3) E. KAHANE: «L'action de l'acide perchlorique sur les matières organiques». Ll. Hermann. París (1934).

(4) G. F. SMITH: «Mixed perchlorique, sulfuric and phosphoric acids and their application in anaysis». Columbus, Ohio (1934).

(5) G. F. SMITH: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 257 (1946).

(6) POLLAK: *Ind. Eng. Crem. Anal. Ed.*, 6, 330 (1934).

(7) A. S. T. M.: ««Standard on Petroleum products and lubricants», pág. 307, 9 (1942). Ver también J. B. NIEDERL y V. NIEDERL: «Organic quantitative microanalyse». Willey. N. York (1942).

(8) D. B. HAGERMANN: *Analytical Chemistry*, abril 1947, pág. 381.

(9) «Sobre la determinación nefelométrica de pequeñas cantidades de azufre en naftaleno, como sulfato bárico». Ver *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 642 (1945). Véase también F. BLASCO y J. DE LA RUBIA, *ION*, 1945, página 869.

(10) A. RÜDISÜLE, NACHWEIS: «Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente», VLI, 4737 (Berna, 1929).

(11) ANDREWS: *Amer Chem. Journ.*, 11, 576 (1889).

(12) F. P. TREADWELL: «Tratado de Química Analítica, II, 645 (trad. esp. Marín. Barcelona, 1936). W. W. SCOTT: «Standard methods de Chemical Analysis». V. edit. New York, pág. 919.

(13) KLINKE: *Biochem. Z.*, 154, 171 (1924). Ver también FARNTEINER: *Chem. Ztg.*, 16, 182 (1892) (*Z. Anal. Ch.*, 31, 567, 1892).

(14) I. M. KOLTHOFF: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 40, 686 (1922).

(15) M. RANDALL y H. O. STEVENSON: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 8, 620 (1942).

(16) F. FEIGL: *Microchemie*, 2, 188 (1924).

(17) G. GUTZEIT: *Helv. Chim. Acta*, 12, 713 (1929).

(18) STREBINGER y ZAMBONY: *Z. Anal. Ch.*, 106, 385 (1936).

(19) STREBINGER y ZAMBONY: *Z. Anal. Ch.*, 79, 1 (1930).

(20) A. MUTSCHIN y R. POLLAK: *Z. Anal. Ch.*, 106, 385 (1936).

(21) O. E. SUNDBERG y G. L. ROYER: *Ind. Eng. Chem. Ed.*, 18, 719 (1946).

(22) HABLETT y KNIPPERS: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 357 (1940).

(23) W. MÜLLER: *B.*, 35, 1587 (1902).

(24) F. RASCHIG: *Z f. Augens. Chem. Anal.* (1902).

(25) W. S. PLATNER: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, mayo 1946, pág. 334.

(26) CUTHBERSON: *Biochem.*, I, 25, 1237 (1931).

(27) Ver, por ejemplo, COPE: *Biochem. J.*, 25, 1183 (1931). SKAU y LAIRD: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 180 (1933). MC KITTRICK: *Arch. Biochem.*, 6, 411 (1945).

(28) L. PINCUSSEN: «Micrométodos». Salvat, Barcelona, 1929, pág. 25.

62. DETERMINACION BROMOMETRICA DE NITROGENO,

por F. DE A. BOSCH Y M. C. ALVAREZ QUEROL

BROMETRIA DE SALES AMONICAS

La determinación bromométrica del nitrógeno amoniacal fué aconsejada primeramente por E. Rupp y E. Rossler (1): El amoníaco era oxidado con hipobromito a nitrógeno elemental, valorando el exceso de aquél iodométricamente. J. M. Kolthoff y A. Laur (2) revisaron el método veinte años más tarde y advirtieron que, como consecuencia de reacciones secundarias, la valoración presentaba serios inconvenientes: la alcalinidad del medio influye decisivamente en el resultado y el punto final de la iodometría es muy difícil de apreciar por reaparecer rápidamente el color azul.

Para obviar estas dificultades, propone B. Levy (3) la sustitución del hipobromito por agua de bromo y operar en solución de bicarbato sódico. De esta forma, la reacción

$$2NH_4X + 8NaHCO_3 + 3Br_2 = 6NaBr + 2NaX + 8H_2O + 8CO_2 + N_2 \quad [1]$$

fundamento del método, procede cuantitativamente, no existiendo reacciones secundarias, por lo que no reaparece el color azul en la iodometría, y los resultados son casi independientes de que la oxidación del amoníaco por el bromo dure cinco o treinta minutos.

Se ha repetido el método descrito por Levy y hemos encontrado notables inconvenientes. La solución de bromo ha de ser muy diluída para que resulte algo estable, a pesar de lo cual su título se debe comprobar continuamente. La escasa concentración de esta solución exige emplear el problema muy diluído también, con lo cual los errores en la valoración se hacen mayores y, por último, por grandes que sean las precauciones que se observen al agregar el ácido para la iodometría, el desprendimiento de CO_2 arrastra vapores de iodo.

M. Tschepelewetz y S. Posdniakowa (4) consiguieron, emplean-

do diversas mezcias reguladoras, demostrar la influencia decisiva del pH en la marcha de la reacción

$$2\,NH_4^+ + 3\,Br_2 + 8\,OH^- = 6\,Br^- + N_2 + 8\,H_2O$$

probando que a pH inferior a 7 no es cuantitativa, quedando al final de la reacción parte del nitrógeno en su primitivo estado amoniacal, mientras que en soluciones de pH superiores a 10, aparece la reacción secundaria siguiente:

$$2\,NH_4^+ + 6\,Br_2 + 16\,OH^- = 2\,NO_2^- + 12\,Br^- + 12\,H_2O$$

con formación de NO_2^- (5), que cataliza la oxidación del ioduro a iodo elemental. Hemos podido comprobar la existencia de esta reacción secundaria, pero creemos que no es a ella precisamente a la que se debe la principal causa de error, sino a que el iodo en esa zona de pH forma con los hidroxiliones hipoiodito, el cual, a su vez, se descompone, dando lugar a iodato:

$$I_2 + 2\,OH^- = I^- + IO^- + 2\,H_2O$$

$$3\,IO^- = 2\,I^- + IO_3^-$$

El iodato, conforme se forma, va dejando en libertad iodo elemental del ioduro, que agregamos en exceso, y de aquí ese rápido retorno de la coloración azul, que tanto preocupa a estos investigadores rusos. Preconizan el empleo de los fosfatos mono y disódico como solución reguladora, procediendo así la reacción a un pH comprendido entre 7,5 y 9,5, que es el óptimo para que la reacción sea cuantitativa. Su procedimiento adolece de los mismos defectos que el de Levy, salvo que al no emplear bicarbonato se evita la pérdida de iodo, pero tiene la seria desventaja de que si se aplica a la determinación del NH_4^+ formado en la destrucción de materia orgánica por el método de Kjeldahl, en lugar de la clásica destilación, la cantidad de solución tampón necesaria para neutralizar los 10 c.c. de ácido sulfúrico concentrado que emplean y alcanzar el pH conveniente, es enorme.

Para que un nuevo método analítico sea admitido, debe ser ante todo exacto, pero también cómodo. El empleo de soluciones cuyo título es preciso comprobar continuamente, es muy desagradable.

por lo cual en el método que se propone empleamos en vez del agua de bromo una solución de bromato potásico que, por ser tipo primario, puede prepararse exactamente 0,1 N, conservándose indefinidamente. Esta solución contiene un exceso de bromuro potásico, y al acidularla desprende bromo, según la conocida reacción:

$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$

Estando, como hemos dicho, el pH más conveniente para la reacción comprendido entre 7,5 y 9,5, empleamos como regulador el tetraborato potásico (*), ya que el pH de las soluciones conteniendo tetraborato y ácido, puede hacerse variar entre 7,62 y 9,24 (6).

Como el bromato potásico 0,1 N origina una solución también 0,1 N de bromo, y a esta concentración su presión de vapor es grande, habría pérdidas de bromo, conducentes a resultados altos, si no tomásemos la precaución de operar, por medio de un sencillo y cómodo dispositivo, en depresión. Así evitamos lo que le ocurre a Levy, que observa resultados altos en aquellas valoraciones que prolonga el contacto entre el bromo y el problema durante treinta minutos, error que acertadamente atribuye a pérdidas del reactivo.

PARTE EXPERIMENTAL

Para mayor rapidez se puede practicar simultáneamente dos ensayos. Se toma un volumen exactamente medido de solución problema, aproximadamente, 0,1 N, es decir, conteniendo alrededor de 0,467 grs. de nitrógeno por litro, en un frasco de paredes gruesas y boca ancha y de capacidad 200 c. c. Se añade un volumen, medido exactamente también, de la solución 0,1 N de bromato-bromuro (2,7873 grs. de BrO_3K y 12 grs. de BrK por litro). Se tapa el frasco herméticamente con un tapón de goma provisto de un embudo de bromo de 100 c. c. (figura 1). Un pequeño tapón de goma con un tubo de vidrio, permite hacer cómodamente el vacío con la trompa de agua. Una vez hecho el vacío, que no es necesario sea muy elevado, se cierra la llave del embudo de bromo, antes, naturalmente, de desconectar la trompa. Se echa en el embudo 0,5 c. c. de ácido sulfúrico concentrado; al abrir la llave caerá el ácido sobre la mezcla de problema y bromato-bromuro y se desprenderá el bromo. El embudo se lava para arrastrar todo el ácido, y después de cada lavado se abre la llave y se incorpora al líquido del frasco el de lavado. Al cabo de cinco minutos la libe-

(*) La solución utilizada, la hemos preparado disolviendo 364 grs. de ácido bórico en 900 c. c. de agua y mezclando esta disolución con otra de 171 grs. de KOH en 100 c. c. de agua.

ración de bromo es total. Este tiempo sirve para hacer idénticas operaciones con el problema 2. Cuando ha concluído la formación de bromo se coloca en el embudo unos 30 c. c. de solución saturada de tetraborato potásico, se abre la llave con precaución e irá entrando en el frasco, gracias al vacío de que disponemos. El medio se hace ligeramente alcalino (pH 0,5, aproximadamente) y el bromo se transforma en hipobromito. El color de la solución pasa del amarillo fuerte del bromo al amarillo muy claro del hipobromito. Si el típico color del bromo no llega a desaparecer, se agregan unos 5 c. c. más de tetraborato.

Quedan así en presencia el amonio y el hipobromito con el pH más conveniente para que la reacción de oxidación a nitrógeno elemental sea cuantitativa. Se observa claramente un burbujeo que se debe al desprendimiento de nitrógeno.

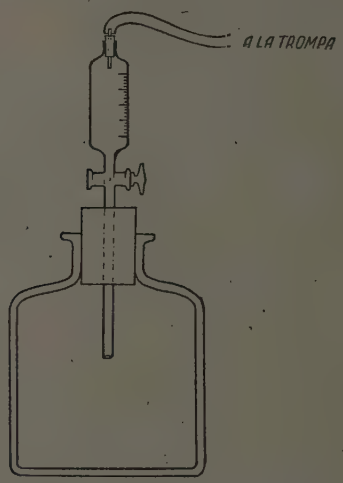


Figura 1

Al cabo de diez minutos la reacción es prácticamente completa. Esta espera se aprovecha para agregar la solución reguladora al problema 2. Dada la imposibilidad, por operar en depresión, de que haya pérdida de bromo, los resultados son independientes en absoluto del tiempo que dure la reacción.

Mediante el embudo de bromo, como siempre, se agrega ahora un exceso de ioduro potásico al 5 %, que se incorpora al líquido del frasco abriendo, con precaución, la llave del embudo; se lava bien éste y se añade 10 c. c. de $ClH6N$, que dejará el iodo en libertad. Ahora ya puede dejarse entrar aire en el frasco y destaparlo, si bien es preferible mantenerlo todavía tapado para evitar pequeñas pérdidas de iodo. Al cabo de cuatro minutos se agregan, desde la bureta, las primeras porciones de tiosulfato al embudo de bromo, que se ha lavado perfectamente para impedir que el ácido descomponga el tiosulfato; de allí se le hace pasar a la solución, gota a gota y con agitación constante. Cuando se ha aclarado bastante la coloración del iodo se destapa y se termina la valoración, agregando engrudo de almidón en las proximidades del punto final.

El tanto por ciento de nitrógeno y amoníaco se halla, respectivamente, por medio de las fórmulas:

$$N\ \% = \frac{(A - B) \cdot F \cdot V}{m \cdot 10 \cdot v} \cdot 0{,}4669$$

$$NH_3\ \% = \frac{(A - B) \cdot F \cdot V}{m \cdot 10 \cdot v} \cdot 0{,}5677$$

en las cuales A es la cantidad de tiosulfato gastado en un ensayo en blanco, en el que se emplea idénticas cantidades de reactivo, pero sustituyendo el problema por agua destilada. B es el número de centímetros cúbicos de tiosulfato gastados en la valoración iodométrica, F su factor, V el volumen total en que se disuelve el peso m de problema y v la parte alícuota de esta solución que se emplea en el ensayo.

PRESENTACION DE LOS RESULTADOS

Análisis de sulfato amónico p. a. Merk. La solución problema contiene 2,2023 grs. por litro. El factor del tiosulfato es 0,9951.

$SO_4(NH_4)_2$

Problema c. c.	BrO_3K c. c.	A $S_2O_3Na_2$ E. en blanco c. c.	B $S_2O_3Na_2$ Problema c. c.	N % Hallado	Media	N % Kjeldahl
10	20	19,84	9,55	21,66		
10	20	»	9,66	21,48		
10	20	»	9,64	21,51		
					21,55	21,40
25	50	49,70	24,25	21,50		
25	50	»	24,11	21,60		
25	50	»	24,18	21,56		

Análisis del mismo sulfato amónico p. a. Merck. La solución contiene ahora 0,4306 *grs. en* 100 *c. c. Factor del tiosulfato* 0,9951:

$SO_4(NH_4)_2$

Problema c. c.	BrO_3K c. c.	A $S_2O_3Na_2$ E. en blanco c. c.	B $S_2O_3Na_2$ Problema c. c.	N % Hallado	Media	N % Kjeldahl
10	40		19,86	21,46		
10	40	39,75	19,74	21,48		
10	40		19,82	21,50		
					21,55	21,44
20	50		9,75	21,55		
20	50	49,68	9,86	21,49		
20	50		9,94	21,45		

Análisis de cloruro amónico p. a. Merck. La solución problema contiene 1,7850 *grs. por litro. El factor del tiosulfato es* 0,9951 :

$Cl(NH_4)$

Problema c. c.	BrO_3K c. c.	A $S_2O_3Na_2$ E. en blanco c. c.	B $S_2O_3Na_2$ Problema c. c.	N % Hallado	Media	N % Kjeldahl
10	20		9,79	26,32		
10	20	19,90	9,82	26,25	26,30	
10	20		9,80	26,30		
					26,30	26,42
25	50		24,50	26,35		
25	50	49,80	24,55	26,30		
25	50		24,58	26,28		

Análisis del mismo cloruro amónico p. a. Merck. La solución contiene ahora 0,3598 *grs. en* 100 *c. c. Factor del tiosulfato* 0,9951 :

$ClNH_4$

Problema c. c.	BrO_3K c. c.	A $S_2O_3Na_2$ E. en blanco c. c.	B $S_2O_3Na_2$ Problema c. c.	N % Hallado	Media	N % Kjeldahl
10	40		19,38	26,26		
10	40	39,70	19,40	26,24		
10	40		19,42	26,20		
					26,22	26,3[illegible]
20	50		8,97	26,25		
20	50	49,60	9,08	26,18		
20	50		9,00	26,22		

Análisis de fosfato diamónico, p. a. Merck. La solución problema contiene 2,1980 *grs. por litro. El factor del tiosulfato es* 0,956.

$PO_4(NH_4)_2$

Problema c. c.	BrO_3K c. c.	A $S_2O_3Na_2$ E. en blanco c. c.	B $S_2O_3Na_2$ Problema c. c.	N % Hallado	Media	N % Kjeldahl
10	20		10,79	21,16		
10	20	20,80	10,78	21,20		
10	20		10,73	21,30		
					21,26	21,30
25	50		26,36	21,25		
25	50	51,48	26,23	21,35		
25	50		26,44	21,20		

Análisis del mismo fosfato diamónico p. a. Merck. La solución contiene ahora 4,4056 grs. por litro. Factor del tiosulfato: 0,956.

$PO_4(NH_4)_2H$

Problema c. c.	BrO_3K c. c.	A $S_2O_3Na_2$ E. en blanco c. c.	B $S_2O_3Na_2$ Problema c. c.	N % Hallado	Media	N % Kjeldahl
10	40		20,60	21,18		
10	40	41,50	20,55	21,23		
10	40		20,59	21,19		
					21,22	21,28
20	50		9,68	21,25		
20	50	51,62	9,82	21,18		
20	50		9,62	21,30		

Análisis de urea Merck.—Se pesan 0,2022 grs. y se tratan, durante media hora, con 4 c. c. de ácido sulfúrico conc. y 2 grs. de sulfato sódico en un pequeño matraz tipo Kjeldahl. El líquido transparente se traslada con sumo cuidado a un matraz aforado de 250 c. c. En la valoración del amonio no hace falta agregar ácido para descomponer el bromato-bromuro, pues basta el procedente de la destrucción. El factor del tiosulfato es 1,008.

Urea

Problema c. c.	BrO_3K c. c.	A $S_2O_3Na_2$ E. en blanco c. c.	B $S_2O_3Na_2$ Problema c. c.	N % Hallado	Media	N % Kjeldahl
10	20		11,74	46,90		
10	20	19,80	11,75	46,85		
10	20		11,73	47,00		
					46,89	46,75
25	50		29,38	47,10		
25	50	49,60	29,50	46,80		
25	50		29,55	46,70		

Análisis de urotropina.—Se pesan 0,1167 grs. y se tratan, durante media hora, con 3 c. c. de ácido sulfúrico conc. y 2 grs. de sulfato sódico, en un pequeño matraz tipo Kjeldahl. El líquido transparente se traslada, con sumo cuidado, a un matraz aforado de 100 c. c. El factor de tiosulfato es 1,008.

Urotropina

Problema c. c.	BrO_3K c. c.	A $S_2O_3Na_2$ E. en blanco c. c.	B $S_2O_3Na_2$ Problema c. c.	N % Hallado	Media	N % Kjeldahl
10	20		9,78	40,30		
10	20	19,78	9,80	40,25		
10	20		9,78	40,30		
					40,28	40,30
25	50	49,55	24,53	40,36		
25	50		24,65	40,20		

Análisis de caseína Merck.—Se pesan 0,2980 grs. y se tratan durante media hora, con 3 c. c. de ácido sulfúrico conc. y 2 grs. de sulfato sódico, en un pequeño matraz tipo Kjeldahl. El líquido transparente se traslada, con cuidado, a un matraz aforado de 100 c. c. El factor del tiosulfato es 1,008.

Caseína

Problema c. c.	BrO_3K c. c.	A $S_2O_3Na_2$ E. en blanco c. c.	B $S_2O_3Na_2$ Problema c. c.	N % Hallado	Media	N % Kjeldahl
10	20		10,99	14,00		
10	20	19,85	11,05	13,90		
10	20		10,85	14,20		
					14,10	14,30
25	50	49,60	27,30	14,10		
25	50		26,95	14,30		

CONCLUSIONES

1.ª Se propone un nuevo método de valoración bromométrica de sales amónicas. La oxidación del amoníaco a nitrógeno elemental se realiza gracias al bromo que desprende una solución exactamente 0,1 N de bromato potásico que contiene un exceso de bromuro.

2.ª Gracias a un sencillo dispositivo se opera en depresión, eliminando la posibilidad de que haya pérdidas de bromo.

3.ª El empleo de tetraborato potásico como regulador del pH conveniente para que la oxidación a N_2 sea cuantitativa, permite alcanzar el pH óptimo con cantidades no excesivas de solución reguladora.

4.ª El método da excelentes resultados en la valoración del nitrógeno orgánico, sustituyendo a la destilación, subsiguiente al ataque con ácido sulfúrico, en el método de Kjeldhal.

Mucho agradecemos al alumno del último curso de Ciencias Químicas de esta Facultad, D. Miguel Peris Gómez, su eficaz ayuda en la comprobación de los resultados.

Laboratorio de Análisis.
Facultad de Ciencias de Valencia

BIBLIOGRAFIA

(1) *Ztschft. f. anal. Ch.* 46, **17** (1905); 49, **1** (1910).
(2) *Ztschft. f. anal. Ch.* 73, **177** (1928).
(3) *Ztschft. f. anal. Ch.* 84, **98** (1931).
(4) *Ztschft. f. anal. Ch.* 84, **106** (1931).
(5) MELLOR: *A treatise on inorganic Chemistry*, 8.
(6) I. M. KOLTHOFF and N. H. FURMAN: *Indicators*, 142 (1926).

63. OBSERVACIONES A DOS TRABAJOS SOBRE LA ESPUMACION DE SOLUCIONES DE JABONES, *por* L. Lascaray

SUMMARY

Remarks on the content of two papers, dealing with foam formation in soap solutions, which were recently published in this journal. The pH values of 7.2—7.4 given in those papers are not correct. Soap solutions at the concentrations given show pH values which vary between 9.0 and 10.6. During the foam formation tests, the action of the CO_2 contained in the air was apparently not eliminated, thus producing an advanced decomposition of the soap solutions. Due to this, the results obtained besides being incorrect, may not be compared among themselves.

En esta revista han sido publicados recientemente dos trabajos sobre espumación (1), en los que se determina la de algunas soluciones de jabones, a los que creo necesario hacer las siguientes observaciones.

1. En los citados trabajos se estudia la espuma producida por soluciones de oleato, palmitato y estearato de Na y de K, obtenidos directamente de los ácidos grasos por su neutralización con la cantidad equivalente de NaOH o KOH, deducida de los índices respectivos de neutralización. A partir de los jabones secos se prepararon soluciones acuosas, aproximadamente al 0,1 %, que después de valoradas exactamente se emplearon para los ensayos. El pH de dichas soluciones fué determinado, según los autores, utilizando un potenciómetro perfectamente calibrado. Los resultados publicados de esta determinación, agrupados en un cuadro, son los siguientes:

	Temp. °C	Sal sódica		Sal potásica	
		Conc. %	pH	Conc. %	pH
Oleato	18	0,104	7,2	0,0787	7,4
Palmitato	60 a 75	0,103	7,3	0,076	7,3
Estearato	60 a 75	0,073	7,3	0,080	7,3

De estos datos se deduce que las soluciones en cuestión poseían una reacción neutra o casi neutra. Este resultado está en abierta contradicción con las propiedades de los jabones.

Sabido es que las soluciones acuosas de los jabones, a causa de la hidrólisis, poseen una reacción marcadamente alcalina. Como todas las sales de ácido débil y base fuerte, las sales alcalinas de los ácidos grasos se hidrolizan en agua, pero lo que caracteriza a estas soluciones es que la hidrólisis es en ellas particularmente elevada. Así, mientras que una solución 0,002 n de acetato sódico a 25° está sólo hidrolizada al 0,06 %, las soluciones de palmitato sódico a igual concentración y temperatura se hidrolizan al 35 %, y las de estearato al 50 %, es decir, 600 y 900 veces más.

La alcalinidad de las soluciones de jabones ha sido objeto de numerosas determinaciones, efectuadas por los más diversos procedimientos (2). Entresacando de las cifras publicadas las que aquí nos interesan, expresándolas en valores pH, obtenemos:

Alcalinidad actual de soluciones de jabones a 90° y 20° (3)

	Sal sódica		Sal potásica	
	Conc. %	pH	Conc. %	pH
A 90°:				
Oleato	0,091	8,9	0,099	9,1
Palmitato	0,139	9,0	0,141	9,1
Estearato	0,060	9,3	0,096	9,5
A 20°:				
Oleato	0,091	10,6	0,099	10,3
Palmitato	0,139	10,6	0,287	11,3
Estearato	0,060	11,1	0,016	10,6

Aun cuando las concentraciones que se han elegido no coinciden exactamente con las del primer cuadro, las diferencias influyen poco en el valor del pH. Así, a 90°, el pH de una solución al 0,032 % de oleato potásico es de 8,7; el de una de palmitato sódico al 0,056 %, de 8,9, y en de una de estearato potásico al 0,048 %, de 9,4.

Como se ve por las cifras del cuadro anterior, el pH de las soluciones jabonosas en las concentraciones y temperaturas empleadas en los trabajos comentados, es siempre superior a 9,0, pasando de 10,0 en el caso de los oleatos que se utilizaron a la temperatura ordinaria. Valores de 7,2 a 7,4, como los publicados en dichos trabajos, son imposibles de observar en soluciones de jabones.

Hay que hacer constar, que tan bajos valores del pH no pueden

explicarse por la presencia de ácido graso en exceso, ya que las soluciones de jabones, aunque contengan un gran exceso de ácido graso libre, siguen siendo alcalinas. Así, la adición de ácido palmítico a una solución al 0,139 % de palmitato sódico, da los valores de la alcalinidad actual que se indican en el siguiente cuadro, en el cual el exceso de ácido palmítico se expresa en % del ácido palmítico combinado en el jabón.

Alcalinidad actual de soluciones de palmitato sódico al 0,139 % (0,005 n), *con exceso de ácido palmítico* (3).

Exceso de ácido palmítico %	pH a 90°	pH a 20°
0	9,0	10,6
5	9,0	—
16,7	8,9	—
33,3	8,8	10,5
50,0	8,6	10,4
100,0	8,3	10,2

Como indican estas cifras, aun cuando la solución contenga un exceso de ácido palmítico libre, de 100 % sobre el combinado, su reacción sigue siendo francamente alcalina y el pH sólo baja en algunas décimas.

2. En los ensayos de espumación que se comentan, la espuma se formó haciendo burbujear aire en la solución de jabón a través de una placa de vidrio poroso. Se dice en dichos trabajos que el aire procedía de una bomba sopladora. El aire se tomaba, pues, de la atmósfera, y no se indica en ningún sitio que se adoptasen medidas para la absorción del CO_2. Como es de suponer que de haberse tomado esta importante precaución no hubiera dejado de consignarse, tenemos que admitir que el aire que atravesó las soluciones de jabones, contenía su proporción normal de CO_2.

Ahora bien, las soluciones de jabones son muy sensibles a la acción del CO_2 del aire. En todas las determinaciones de constantes tensio-activas con soluciones de jabones, hay que tomar precauciones especiales para eliminar la acción perjudicial de este gas, hirviendo el agua destilada utilizada, conservando las soluciones bajo tubos de cal-sodada, etc. Aun cuando el carbónico es un ácido más débil que los ácidos grasos, produce en una solución de jabón una

descomposición parcial, que si la solución es diluída y el CO_2 se encuentra en gran exceso, puede llegar a ser considerable (4).

En los ensayos de espumación comentados, las soluciones de jabones no sólo estuvieron expuestas a la acción del CO_2 del aire, sino que éste burbujeó a través de ellas, durante tiempos variables entre veinte minutos y cuatro horas y media. No se indica en ningún ensayo la cantidad de aire que atravesó las soluciones, pero determinaciones que hemos hecho valiéndonos de placas porosas de iguales características que las utilizadas en los ensayos de referencia y a las mismas presiones, dan un gasto proximado 1 *litro por minuto*. Como normalmente el contenido de CO_2 en el aire es de 0,55 gr. por m^3, la cantidad de CO_2 que pasó en una hora por las soluciones de jabón, fué de 0,033 gr., cantidad que es equivalente aproximadamente a 0,450 gr. de jabón puro. Como las soluciones sólo contenían alrededor de 0,1 gr. de jabón y como algunos ensayos duraron hasta cuatro horas y media, resulta que las soluciones estudiadas tuvieron que sufrir la acción de un gran exceso de CO_2 y en ellas tuvo lugar, por tanto, una avanzada descomposición del jabón. Los resultados conseguidos no reflejan, pues, el comportamiento de una solución pura de jabón y, además, no son entre sí comparables, por ser variables los tiempos de espumación y, por tanto, el grado de descomposición de las soluciones.

BIBLIOGRAFIA

(1) E. Otero Aenlle: *Anales Fís. y Quím.*, **43** (1947), 869; E. Otero Aenlle y S. García Fernández: *Anales Soc. Esp. Fís. y Quím.* **44** (B) (1948), 191.

(2) Véase una recopilación de los principales trabajos en Hefter-Schönfeld: *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*, IV, 90, Verlag von Julius Springer, Viena, 1939.

(3) J. W. McBain y Miss K. Hay, *J. Chem. Soc.* London, 1929, 589.

(4) Obra citada en (2), IV, 164.

Vitoria, mayo 1948

64. CONSTANTES DE UN ACEITE DE PESCADO EN CURSO DE APLICACION INDUSTRIAL, *por* D. Y R. MONTEQUI.

SUMMARY

In the paper the authors give a series of fish oil constants which they consider of greater practical interest. The fish oil was obtained from a spanish factory. They also discuss the influence which the usual form of treating has on them: deesterinization, deacidification, decoloration, polymerization. The first of all these treatments, in spite of its denomination, lowers but little the percentage of fatty acids contained. The best decolorization is obtained indirectly during the deacidification stage. The decolorising agents act in such way, that it is necessary to make a series of tests in each case so as to be sure of obtaining conditions of maximum eficiency. Carrying out the polymerization so that the heat given awey in the first phase is taken up by the system, we obtained oils of a certain viscosity much more rapidly. We compare the variations in density, acidity, viscosity, iodine and polybromide numbers obtained, with those obtained by other investigators working with similar products.

Desde hace unos años se viene observando en España una plausible orientación hacia un mejor conocimiento analítico de nuestras materias primas. Refiriéndonos concretamente a los aceites de pescado que se obtienen en nuestro país, varios de ellos han sido objetos de detenidas investigaciones (1). Esta clase de estudios ofrecen mayor interés de lo que a primera vista pudiera suponerse, y son muy numerosos los llevados a cabo en otras naciones donde a la industria pesquera y al aprovechamiento de sus productos se dedica la máxima atención (2). El presente trabajo tiene un objeto más amplio, pues no sólo se aportan datos sobre la composición de un aceite de pescado español, sino, sobre todo, de las variaciones que sufren diversos índices de interés en el curso de las operaciones a que se somete al aceite para su mejor utilización industrial. En esta nota se contienen, por de pronto, las que se refieren a su desesterificado, desacidificación, decoloración y polimerización. Consideramos que estos estudios pueden conducir algún día a una racional normalización de los productos pesqueros industriales, como ha sucedido, por ejemplo, en Noruega. Gracias especialmente a la labor realizada por el Instituto de Investigaciones de la Industria Pesquera y Conservera de Stavanger, se han podido precisar luego las exi-

gencias mínimas para productos que se consideran de primera calidad. Muy distantes nos encontramos aún nosotros de este ideal. Por eso nos parecerían muy difíciles de cumplir, por ejemplo, las severas normas noruegas para aceites polimerizados de animales marinos (3). Con nuestro modesto trabajo pretendemos contribuir a que algún día puedan adoptarse en nuestra Patria normas parecidas.

Objeto de este primer estudio ha sido un aceite de albacora (*Germo alalunga* (Gml)) (*), gentilmente cedido por la fábrica «Alfa», de Bermeo y Pasajes. Las constantes analíticas de un material análogo fueron determinadas por Otero y colaboradores (1). Nosotros recibimos una partida de 16 kilos de un producto rojo oscuro, pero límpido, que daba en la estufa a 105° una disminución de peso inferior al 0,7 %. De todos modos, las constantes del aceite fueron determinadas sobre una fracción previamente tratada durante veinticuatro horas con sulfato sódico anhidro. Desde un principio cuidamos de homogeneizar con frecuencia el producto total, del que se tomaban partes para las diversas operaciones, disolviendo la estearina, que tiene una tendencia muy marcada a depositarse por su elevada proporción en el aceite. A continuación consignamos los resultados analíticos del producto, antes y después de los diversos tratamientos.

PARTE EXPERIMENTAL

Análisis.—Para determinar las constantes físicas y químicas del aceite en estudio hemos tenido en cuenta las prescripciones de las obras que más se utilizan con dicho objeto en nuestro país (4). Con una breve indicación entre paréntesis a la derecha de la mención del índice, aclaramos a veces la técnica seguida. Para la acidez y saponificación usamos como indicador primero azul alcalino 6 B y al agotarse éste timolftaleína al 1 % en alcohol, según aconseja Grün (op. cit., pág. 141), por verse difícilmente el viraje con la fenolftaleína. El índice de color está referido al de una solución yodo-yodurada, significando su número el de miligramos de yodo en 100 c. c. que ha de contener la solución para que muestre igual color que el aceite, observando en un espesor de 25 mm. Utilizamos el colorímetro Cornü-Dubosq. Para hacer la determinacion, por ser el aceite tan oscuro, fué preciso diluir previamente un volumen de él con uno de benceno, aun usando la solución yodo-yodurada de más concentración. Para el índice de yodo se utilizó el método de Hanus con treinta minutos de contacto. A continuación damos los resultados obtenidos en el análisis del aceite total. Cada número es medio de, por lo menos, dos determinaciones concordantes:

(*) A este pescado suele llamársele *bonito* en el Norte de España, aunque es una especie claramente distinta del bonito común (*Sarda sarda* (Bloch)). Ver L. Lozano Rey: *Los principales peces fluviales y marítimos de España*. Madrid, 1936, pág. 50.

Densidad a 20° (picnómetro)	0,9276
Indice de refracción a 25°	1,4820
Indice de color	2160
Punto de solidificación (Shukoff)	— 3,4°
Viscosidad relativa (Ostwald) a 80° (*)	8,9
Viscosidad relativa (Ostwald) a 70°	11,4
Viscosidad relativa (Ostwald) a 60°	16,7
Viscosidad absoluta (Höpler) a 20°	0,48 poises
Solubilidad en alcohol absoluto (Tortelli)	6,60
Solubilidad en acético glacial (Jaén)	7,65
Temp. crit. de su dis. en alcohol abs. (Crismer)	48,5°
Temp. crit. de su dis. en acético glacial	40,5°
Indice de acidez	22,4
Acidez % en oleico	11,26
Indice de saponificación	191
Indice de éster	168,6
Indice de hidróxilo (André)	17
Insaponificable %	0,92
Indice de yodo (Hanus)	187
Acidos grasos %	87
% en los totales de ácidos saturados (Twichell)	24,45
Punto de fusión de los ácidos saturados	52°
Indice de neutralización de ácidos saturados	208
Peso molecular medio de los ácidos saturados	269,7
Indice de yodo de los ácidos saturados	5,9
Indice de polibromuro del aceite (5)	65

Desestearinizado.—Como ya hemos dicho, el aceite en estudio tenía una endencia marcada a la separación de abundantes cantidades de productos sólidos a la temperatura ordinaria, lo que nos obligaba de vez en cuando a homoenizar por el calor. Ahora pretendíamos obtener un producto privado en lo osible de esa llamada estearina. Es operación frecuente en la depuración de ceites de pescado para usos diversos, si bien discrepan los autores en la temeratura aconsejable para separar el producto sólido. Así, Denstedt y Brocklesy (6), en sus estudios acerca del influjo de varios tratamientos sobre la oxiación del aceite de sardina, desestearinizan a 6° C., y a esta misma temperaura se ensayan los estandoles según las normas noruegas antes aludidas (3). Behr, en cambio (7), al investigar el influjo de la estearina sobre la polimeriación del aceite de sardina, opera con un aceite refrigerado a 0° C. En fin, se a aconsejado desestearinizar a temperaturas inferiores, hasta de —10° C. (8).

Nosotros hemos elegido la temperatura de 0°, a la que manteníamos el aceite urante varios días antes de separar las fracciones, procurando que el enfriaiento se verificara con lentitud para favorecer la formación de una masa más ristalina. A pesar de ello, el producto presenta el aspecto de cuajo en masa es muy difícil de filtrar. Tampoco puede recurrirse a la centrifugación para

(*) Como el tiempo de caída del agua se determinó a 20,2°, la viscosidad bsoluta en poises se obtiene dividiendo por 100 para las tres mediciones priero consignadas.

separar las fracciones por ser ambas sensiblemente de la misma densidad. Unas veces hemos hecho la filtración a la trompa, en amplio Buchner que se mantenía rodeado de hielo (9). Otras, hemos dejado filtrar por sí, primero el aceite en la nevera a través de un paño y sometido la masa pastosa retenida en el paño a prensación en las mismas condiciones (10). La segunda técnica dió resultado más favorable, además de ser de más cómoda realización. En efecto, por la primera, en una operación con 783 grs. de aceite resultaron 280 grs. de estearina y 503 del aceite líquido, es decir, una proporción de estearina del 35,3 %. En cambio, por la segunda técnica, operando con 1715 grs. de aceite se separaron 520 de estearina y 1195 del líquido, o sea, una proporción de estearina de 30,3 %.

En la estearina obtenida por el último procedimiento se hicieron las determinaciones que siguen:

Densidad a 20°	0,9279
Punto de solidificación	+ 3,2°
Indice de acidez	30,2
Acidez % en oleico	15,1
Indice de yodo	157
% de ácidos saturados en los totales	32,5
Punto de fusión de los ácidos saturados	52,2°
Indice de neutralización de los ácidos saturados	208,9
Peso molecular medio de los ácidos saturados	268,7
Indice de yodó de los ácidos saturados	5,8

A su vez, en el aceite desestearinizado se hicieron determinaciones análogas con los resultados siguientes:

Densidad a 20°	0,9275
Punto de solidificación	— 12,0°
Indice de acidez	19,1
Acidez % en oleico	9,6
Indice de yodo	200,2
% de ácidos saturados en los totales	20,6
Punto de fusión de los ácidos saturados	50,6°
Indice de neutralización de los ácidos saturados	208,6
Peso molecular medio de los ácidos saturados	268,7
Indice de yodo de los ácidos saturados	6,9

Comparando las constantes de estos dos productos entre sí, y las del primitivo, se aprecia, desde luego, la muy escasa diferencia entre las densidades, que explica la dificultad para separar las dos fracciones por centrifugación. Es digna de notar la mayor acidez de la estearina en relación con el aceite desestearinizado, lo que puede ofrecer interés en algunos casos desde el punto de vista industrial. Pero lo que más llama la atención es que la denominada estearina tenga todavía un índice de yodo de 157 y que la proporción de

ácidos saturados en los totales apenas haya disminuído en cuatro unidades al pasar del aceite primitivo al desestearinizado. Y que se trabajó correctamente lo garantiza la gran coincidencia entre las constantes de los ácidos sólidos obtenidos de las tres fracciones. En verdad, nuestros resultados no difieren gran cosa de los indicados por Behr (7), que operando con aceites de sardina previamente álcali-refinados, blanqueados y filtrados, separa al desestearinizar 30 % de estearina a 0° C., y los radicales ácidos saturados bajan de 22 al 17 por ciento. Behr estima que este 5 % de radicales ácidos saturados que así se separan, constituye aproximadamente al 95 % de la estearina, que puede ser quitada en esta operación de enfriamiento («winterización»).

Desacidificación y decoloración.—Como ya indicamos al principio, el aceite objeto de este estudio tenía un color excesivamente oscuro, correspondiéndole un índice de color de 2160 unidades. Por eso todos los procedimientos de decoloración directa, aun con buenos carbones y tierras adsorbentes, apenas daban resultados apreciables aun extremando la acción de los decolorantes. Por ejemplo, agitándole con 2 % de carbón activo durante treinta minutos a 90°, y después de filtrar con 4 % de tierras absorbentes otros treinta minutos a 90°, todavía daba el filtrado final un índice de color de 840. La mayor decoloración se consiguió tratando 50 grs. de aceite con 1 gr. de peróxido de benzoilo treinta minutos a 85° y luego añadiendo 2 grs. de tierras con 5 % de carbón y calentando algún tiempo más. Pero aún tenía el producto obtenido un índice de color de 560. Decoloración mucho más intensa se consigue durante el proceso de desacidificación, al que era necesario someter previamente el aceite antes de polimerizarle. La desacidificación se efectuó tratando 1000 grs. de aceite, calentado a unos 30°, con algo más de la lejía de hidróxido sódico necesaria para neutralizar los ácidos libres, elevando poco a poco la temperatura mientras se agita con suavidad, dejando luego en reposo algún tiempo y decantando la capa oleosa. Al final se lava el aceite varias veces con agua para quitarle las trazas de jabón, y se deseca calentándole a unos 90° en el vacío. Los detalles de estas operaciones se encuentran descritos en diversas obras (11). En una operación hemos visto una pérdida aproximada total de aceite de 20 %, entre el que se saponifica y el que queda retenido por la «masa jabonosa», pérdida que no es excesiva dada la acidez del aceite. Sin embargo, es difícil obtener los mismos rendimientos en operaciones que parecen conducidas de la misma manera. El índice de color del aceite quedó ya rebajado con la desacidificación hasta tener sólo 1 unidades. También en esto, por causas difíciles de aquilatar, los resultados son cada vez diferentes, habiendo obtenido nosotros en otras operaciones productos con índices de color de 100 y hasta de 140. En todo caso, la decoloración es intensa.

Al ocuparnos de la ulterior decoloración del producto desacidificado con estancias adsorbentes, quisimos saber de antemano cuál de éstas era mejor y qué técnica la más adecuada. Por de pronto, por el cuadro que consignamos a continuación, correspondiente a la marcha comparativa del poder adsorbente

entre dos tierras adquiridas en Madrid (que llamaremos núm. 1 y núm. 2), podrá ver el lector las grandes diferencias que puede haber entre sus poderes adsorbentes y la necesidad de medir éstos antes de adquirirlas. Los números se refieren todos al mismo aceite (de sardinas), con un índice de color de 36, y en todo caso la decoloración se hizo calentando, con agitación, la mezcla de tierra y 50 c. c. de aceite durante treinta minutos a 90-95°:

Gramos de tierra núm. 1	Indice de color	Gramos de tierra núm. 2	Indice de color
1	23	1	29
1,5	22	1,5	28,5
2	22	2	28
2,5	20		
3	18	3	28
3,5	16		
4	14		

Elegida la tierra núm. 1, quisimos ver si la técnica transcrita para la decoloración era la más recomendable, o resultaría preferible adoptar la aconsejada para ciertos aceites por el Comité de refino norteamericano (12) de operar a más alta temperatura y con menos tiempo de contacto, añadiendo el decolorante antes o después de calentado el aceite. Quisimos asimismo ver hasta qué punto era ventajoso incorporar a la tierra cierta proporción de carbón activo, según indica E. Erdheim (13). Dice este autor que con carbón sólo se puede obtener buena decoloración y un filtrado claro, y atribuye la turbidez persistente del filtrado que señalan otros la mala calidad de los carbones. Por nuestra parte tenemos que sumarnos a los últimos, pues ni aun con los mejores carbones de marca de que disponíamos hemos podido obtener filtrado o centrifugado transparente con carbón solo, ni aun con mezclas en que predominara. Siguiendo a Erdheim, hemos hecho nuestros estudios comparativos incorporando a la tierra número 1 cantidades de 1, 3 y 5 % de carbón activo. El cuadro que sigue se refiere a operaciones siempre con 50 c. c. de nuestro aceite de albacora en estudio, que por previo desestearinizado y desacidificación había quedado con un índice de color de 92:

Determinación número	Gramos de tierra núm. 1	Temperatura	Tiempo	Indice de color
1	1	110-115°	5	70
2	1	90°	30	64
3	2	110-115°	5	44
4	2	90°	30	50
5	3	110-115°	5	38
6	3	90°	30	38
7	3 con 1 % C.	110-115°	5	42
8	ídem	90°	30	40
9	3 con 3 % C.	110-115°	5	44
10	ídem	90°	30	46
11	3 con 5 % C.	110-115°	5	42
12	ídem	90°	30	42
13	4	110-115°	5	34
14	4	90°	30	32
15	5	110-115°	5	34
16	5	90°	30	33

De estos ensayos se infiere que no hay diferencia importante ntre los resultados que se obtienen calentando cinco minutos a 0-115° o treinta minutos a 90°. No se aprecia la menor ventaja en corporar a la tierra hasta 5 % de carbón activo. Pero insistimos na vez más que no se generalicen demasiado las conclusiones, pues que no es ventajoso para un aceite puede serlo para otro. De quí la conveniencia de ejecutar siempre ensayos previos en peque- escala. Intentamos también coadyuvar a la acción física con la química, incorporando a la tierra cierta cantidad de perborato só- co, pero éste ejerce una marcada acción gelificante sobre el aceite albacora o bonito, aunque no sobre el de sardina de que dispo- amos. Así, tratando 50 c.c. del aceite con tres gramos de tierra 0,5 grs. de perborato sódico a 85° durante treinta minutos, la masa trada se convirtió en jalea al enfriarse. Mejores resultados obtu- nos coadyuvando a la decoloración con peróxido de benzoilo *cidol*). Por ejemplo, un aceite con índice de color 56 tratado r 5 % de tierra y 1 % de peróxido de benzoilo a 85° durante trein- minutos dió un producto con índice 14. En condiciones análogas, lucidol, solamente bajó el índice a 26.

Polimerización.—Ninguna transformación de los aceites secantes ha sido obje- le tantos y tan interesantes estudios como la polimerización por el calor, así de el punto de vista teórico como del práctico, bien operando con los aceites

mismos o con los esteres metílicos de sus radicales ácidos, para esclarecer mejor la esencia del proceso. En los estudios hechos sobre aceites de pescado por lo general se procura elevar muy lentamente la temperatura para sustraer en lo posible el sistema a la influencia del propio calor de reacción, pues con tales aceites es la reacción en su primera fase marcadamente exotérmica. Por el contrario, en el ensayo que se describe a continuación hemos procurado nosotros calentar con rapidez y ver el influjo en la evolución del proceso del propio calor reaccional.

He aquí cómo hemos procedido: 550 c. c. de nuestro aceite, previamente desestearinizado, desacidificado, lavado y desecado, se colocaron en un matraz de paredes fuertes y cuello corto. Este llevaba un tapón con tres orificios, uno para el tubo aductor de gas inerte que llegaba hasta el fondo, otro para el de desprendimiento y el tercero para el termómetro. El matraz su sumerge en vaso de aluminio conteniendo parafina líquida, cuyo nivel rebasa ampliamente el del aceite interior.

En la parafina se introdujo otro termómetro, para controlar también el curso de su temperatura. La vasija de aluminio descansa sobre trípode de hierro, lleva mechero debajo para calentar y va envuelta en un paño de amianto sujeto con alambres para reducir las pérdidas de calor por radiación. Durante toda la operación se mantiene un burbujeo lento de gas carbónico a través del aceite, gas que pasa antes por un lavador de sulfúrico que hace de contador de burbujas, y que a más de crear un atmósfera inerte sobre el aceite, mantiene su agitación.

Instalado el aparato, se comenzó a calentar a las 9 h. 30′ de la mañana, de tal modo que a las 9 h. 45′ el termómetro externo marcaba 175° y el interno 100°. Se continúa calentando y a los 35′ de comenzar (10 h. 5′) marcaba el termómetro interno 250° y el exterior 290°. En fin, a las 10 h. 15′ marcaba el termómetro interior 300°. Llegado este punto se apagaron los mecheros aunque se observó, claro está, un continuo aumento de la temperatura interior, que llegó a igualarse con la exterior, cuando ambos termómetros marcaban 312°. Ahora es cuando se aprecia claramente el efecto de la reacción exotérmica, pues la temperatura interior siguió creciendo y llegó a las 10 h. 20′ (o sea 5′ después de haber suprimido la calefacción) a 331°, que fué la temperatura máxima. Retrocedió pronto a 300°, y a partir de este momento y hasta que terminó la operación calentamos de nuevo, procurando mantener siempre la temperatura interna entre 296 y 304°. La operación se prolongó hasta las 5 h. de la tarde, o sea por un tiempo total de siete horas y media. En intervalos convenientes, a las horas que se señalan en el cuadro, se retiraron cuatro muestras de 100 c. c. cada una (I, II, III y IV), constituyendo el líquido que quedó en el matraz la V. En el aceite sometido a polimerización y en las diversas tomas se determinaron densidad, viscosidad (ésta a las veinticuatro horas de acabar la polimerización) a 20° (Höpler), e índices de acidez y de yodo, y en las que se estimó conveniente también índices de polibromuro, saponificación y tanto por ciento de insaponificable. las determinaciones de índices de acidez y saponificación se hicieron en presencia de indicador timolftaleína. Es interesante observar que al hervir con potasa alcohólica el aceite que va a polimerizarse se pone muy oscuro y en cambio esto ocurrre en mucho menor grado con la fracción V. Los resultados obtenidos fueron:

Producto examinado	Tiempo de calefacción		Densidad	Viscosidad	Indice de acidez	Indice de yodo	Indice de saponificación	% insaponificable	Indice de octobromuros
	Total	Desde la toma anterior							
Aceite	0	0	0,9280	0,42 poises	0,5	196,9	190	0,96	67
I	1 h. 20′	1 h. 20′	0,9711	21,16	6,75	108,0	—	—	0
II	2 h. 35′	1 h. 15′	0,9763	73,40	7,80	100,2	—	—	0
III	3 h. 50′	1 h. 15′	0,9801	100,75	9,56	98,1	—	1,3	—
IV	5 h. 20′	1 h. 30′	0,9812	198,40	12,45	89,3	—	—	—
V	7 h. 30′	2 h. 10′	0,9830	297,24	14,65	83,1	178	1,6	—

Examinando estos números, se observan en general las mismas leyes de variación que en otros aceites secantes, esto es, aumento de la densidad, de la viscosidad y de la acidez con el crecimiento del tiempo, mientras que con éste decrece el índice de yodo. Una diferencia se aprecia, sin embargo, en comparación con el aceite de linaza sometido a tratamiento análogo; el descenso del índice de saponificación con el tiempo, mientras que con el linaza suele suceder lo contrario (14). Relacionamos este hecho con las recientes investigaciones de Ch. G. Goebels (15) en las que demuestra que calentando directamente los ácidos grasos de ciertos aceites a 275° se descarboxilan en parte, y dicha temperatura está claramente por debajo de la de polimerización. Con esta descarboxilación estaría también relacionado el aumento que se observa en el contenido de materia insaponificable.

Se aprecia un considerable aumento de densidad, lo que es bastante característico de los aceites de pescado polimerizados (16). Hay un decrecimiento manifiesto del índice de yodo con el tiempo, al que es natural que corresponda también una disminución del índice de polibromuro, aunque el descenso de este último es mucho mayor del que podía esperarse de la caída del primero. Desde luego, con nuestro modo de proceder, con el que entre la fracción I y el aceite primitivo hay tan grandes diferencias, cae a 0 el índice de polibromuro en I cuando todavía el de yodo es 108, y naturalmente, ya sigue aquél en las demás fracciones con valor nulo. Y no se atribuya este resultado a la sobrecalefacción que al principio ocurrió, pues en los estudios de L. T. Work y otros, que luego comentaremos, se indica una cosa parecida, a pesar de que calientan el aceite

de pescado con suma lentitud, tardando tres horas en alcanzar la temperatura de 298°. Pues bien, cuando llevan 2,25 horas calentando y el aceite está todavía a 278°, registran un índice de polibromuro de sólo 12,9 (el de yodo aún 155,4), y ya en su detallada tabla no vuelven a consignar valor para el índice de polibromuro. Sin entrar nosotros de momento a fondo en el mecanismo de la polimerización (17) es evidente que se acusa bien a las claras una primera fase de reacción intramolecular, pero con unas discrepancias manifiestas en las caídas de los índices de yodo y octobromuros análogas a las señaladas por Lange (18) en la polimerización del aceite de linaza. Como sugieren L. T. Work y colaboradores (19), el rápido descenso del índice de polibromuro frente al relativamente bajo decrecimiento del índice de yodo, indicaría o transposición de los ácidos altamente no saturados a formas isoméricas cuyos bromuros son solubles, o ruptura de estos ácidos a cadenas carbonadas más cortas con índices de yodo parecidos, pero con bromuros solubles. Téngase en cuenta, además, que el descenso de la no saturación es aún menor de lo que indica el índice de yodo, pues en la primera fase se originan transposiciones de los dobles enlaces a formas conjugadas, cuya capacidad de fijación de bromuro de yodo es inferior a la teórica (20). El crecimiento ulterior de la viscosidad con el tiempo se explica ya bien por una auténtica polimerización, primero formación de dímeros, por una condensación diénica del tipo Diels-Alder.

Vamos a terminar comparando las cifras resultantes de nuestras determinaciones con las consignadas por otros autores que, operando también con aceites de pescado, tomamos la precaución de calentar al principio con suma lentitud para evitar los efectos de la primera fase exotérmica. Nos referiremos al ya citado trabajo de L. T. Work (19) sobre los cambios físicos y químicos del aceite de pescado durante la polimerización por el calor, y también al de Ph. L. Gordon y otros (21) acerca de nuevos índices para la evaluación de aceites secantes. Estos últimos operaron con un galón de aceite de sardina calentado a 600° F (315°,5 C.), pero aunque consignan que «en el caso del aceite de pescado se alcanzó muy lentamente la temperatura para evitar los efectos de reacciones exotérmicas» no precisan el curso de la calefacción, que dura casi cuatro horas después de alcanzar los grados dichos. Por el contrario, Work, que trabaja con una masa enorme de aceite de menhaden (250 galones), tarda tres horas en llegar a 298° C., habiendo tomado ya en el curso de

ste aumento 12 muestras para análisis, y sostiene sensiblemente urante doce horas dicha temperatura, tomando en conjunto 49 uestras. Con los del último autor, especialmente, deben compararse uestros resultados, ya que operando Gordon 15° por encima, la omparación se hace difícil. Llama la atención en el trabajo del ltimo el escaso aumento de acidez durante el proceso, lo que no uele ocurrir de no tomar precauciones especiales (22), pues pasa l producto de índice 4,05 al principio, a sólo 5,49 al final (*). En viscosidad se notan muy bien los efectos que nosotros conseguiios no poniendo freno a la reacción exotérmica, pues a las dos hoas y treinta y cinco minutos de calentar (contando el tiempo desde que se encendieron los mecheros), va nuestro aceite por la visosidad 73,4 poises, mientras el de Gordon y colaboradores a las os horas cincuenta y cinco minutos, de 315°,5 efectivos marca sólo 1,7 poises. Sin embargo, a las tres horas y cincuenta y cinco minuos registran ellos 139,8 poises (la mayor viscosidad que alcanzan), ientras a las tres horas cincuenta minutos totales vamos nosotros or 100,75 poises, lo que es natural. Comparando ahora con los reultados de L. T. Work y colaboradores, se ve que, por calentar tan ntamente y no pasar de 300°, el crecimiento de la viscosidad es uy lento. Así sucede, que a las doce horas de estar calentando, enen un producto de sólo 53,1 poises (densidad, 0,97 ; índice de odo, 100,6), mientras que nosotros, a las dos horas treinta y cinco inutos de calentar, tenemos un producto de 73,4 poises (densidad, ,9763 ; índice de yodo, 100,2). En fin, con la calefacción más lenta mpoco consiguen ventajas por lo que afecta a la acidez, pues mienas nuestro producto salta de 0,7 a 7,8 de índice de ácido (el de iscosidad 73,4) pasa el de ellos de 2,5 a 9,9 (el de viscosidad 53,1). ogra la calefacción más rápida efectos parecidos a los que se coniguen con la presencia de catalizadores. Así, R. L. Terril (17) poliieriza en presencia de catalizadores y dice llegar a un producto e 98,5 poises en hora y media a 310° con aceites que de otro modo, firma, requerirían cinco horas para transformación parecida. Nostros, en tres horas cincuenta minutos a 300° llegamos a 100,75 poies. De manera análoga, D. Cannegieter (23) declara lograr la olimerización de un aceite secante a 300° en corriente de sulfuroso

(*) En un interesante estudio sobre «standolización», publicado hace poco r A. Vian y L. Yzu (*ION*, núm. 76, noviembre 1947), también lograr polimezar el aceite de linaza con escaso aumento de acidez. El producto pasa de por 100 (índice de ácido 4) de acidez en oleico a 3,3 por 100 (índice de ácido 6,6), spués de nueve horas de calefacción a 290°.

en dos horas cincuenta minutos, para llegar a un producto de 10(poises, mientras sin catalizador, dice que se requieren nueve horas para conseguir el mismo efecto.

Instituto «Alonso Barba»
Sección de Química Analítica Aplicada

BIBLIOGRAFIA

(1) E. Otero: *Notas y Resúmenes* del Instituto Español de Oceanografía, serie II, núm. 115; E. Otero y A. de la Fragua: Estos Anales, 41, 837, 1945; E. Otero, M. J. del Val y M.ª D. García Pineda: Estos Anales, 42, 1001, 1946.
(2) Ver, por ejemplo, E. Grün: *Analyse der Fette und Wachse*, II, págs. 354 y siguientes, Springer, Berlín, 1929.
(3) *Tidschr. f. Hermelikind*, 27, 84, 1943 y *Fette und Seifen*, 50, 36, 1943.
(4) E. Otero: *Análisis de grasas y ceras*, Dossat, Madrid, 1946; *Einheitliche Untersuchungsmetoden für die Fett- und Wachsindustrie*, Wizöff, Stuttgart, 1930; D. Mangrané: *Progresos en la industria de los aceites, grasas y derivados industriales*, Espasa-Calpe, Madrid, 1944; V. Villavecchia: *Química analítica aplicada*, Gili, Barcelona, 1944.
(5) E. Otero y M.ª D. García Pineda: *Notas y Resúmenes* del Instituto Español de Oceanografía, serie II, núm. 122. Ver también W. A. Roy y G. O. Burr: *Anal. Chem.*, 19, 21-4, 1947.
(6) Denstedt y Brocklesby: *Jour. Biol. board Canada*, I, 6, 486, 1936.
(7) Behr: *Ind. Eng. Chem.*, 28, 299, 1936.
(8) Lüde: *Die Gewinung von Fetten und Ole*, 1943, pág. 162.
(9) E. J. Ficher: *Laboratoriumsbuch für die Untersuchung technischer Wachs-Harz-und Ol-Gemenge*, Halle, 1942, pág. 79.
(10) Llamborn y Poole: *Jabonería y perfumería modernas*, trad. esp., página 34.
(11) D. Mangranéh *Op. cit.*; R. Colom Virgili: *Aceites y grasas*, Barcelona, 1935; H. Schonfeld: *Neuere Verfahren zur Rafination von Olen und Fetten, Berlin*, 1931.
(12) *Oil and Soap*, junio 1945, pág. 155.
(13) E. Erdheim: *Seifensieder-Ztg.*, 68, 301, 1941.
(14) B. P Caldwell y J. Mattiello: *Ind. Eng. Chem.*, 24, 158, 1932.
(15) Ch. G. Goebels: *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, 24, 65, 1947.
(16) Ad. Grün: *Op. cit.*, I, pág. 378.
(17) Brandley y otros: *Inld. Eng. Chem.*, 30, 689, 1938; *idem*, 32, 694 y 802, 1940; *idem*, 33, 1941; R. L. Terril: *Oil and Soap*, 23, 339, 1946; O. S. Privett y otros: *J. Amer. Oil Chemits Soc.*, 24, 204, 1947.
(18) J. S. Lon y otros: *Ind. Eng. Chem.*, 19, 62, 1927.
(19) L. T. Work y otros: *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1024, 1936.
(20) *Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmetoden*, Berlín, 1933, IV, pág. 450
(21) Ph. L. Gordon y otros: *Amer. Paint Journal*, vol. 29, núm. 29, 46, 1945.
(22) Ver *Ch. A.*, 20 febrero 1946, pág. 1048.
(23) D. Cannegieter: *Paint, Oil and Chemical Review*, 20 febrero 1947, página 17.

65. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA FORMACION DE NICOTINA EN EL GENERO NICOTIANA, *por* M. SERRANO.

SUMMARY

The influence of nitrates and ammonium salts on the formation of nicotine n «Nicotiana rustica L» embryo is studied. It is observed that the formation f nicotine in the embryo takes place in two stages. In the first stage (heteroph) it is formed using up the nitrogen reserve of the seed and, in the second tage (autotroph), it depends (the formation of nicotine) on the clorophylic nction and on the absorption of salts from the nutritive medium. The transrmation of the heterotroph form into the autotroph form is marked by a loss n the nicotine content. In the formation of nicotine, nitrates take a more active art than ammonium salts.

INFLUJO DE NITRATOS Y SALES AMONICAS EN LA FORMACION DE NICOTINA EN EMBRIONES

En investigaciones recientes de Schmid y Serrano (1) sobre la rmación de nicotina en embriones de tabaco, queda aclarado que proceso trascurre en dos fases: en la primera el embrión se mporta como heterótrofo, nutriéndose a expensas de las reservas lbuminoideas de las semillas; la nicotina se forma, durante este roceso, en la proximidad de los granos de aleurona en demolición 2); en la segunda fase, previa formación de las hojitas verdes ini-ales, como autótrofo, con el concurso de la función clorofílica y absorción de agua y sales del medio nutritivo.

Los mencionados autores descubrieron también la presencia de icotina en semillas de *Nicotiana rústica* L. maduras, no germinaas, dadas hasta entonces como libres de alcaloides.

En el presente trabajo proseguimos con el estudio de la germiación de semillas de *Nicotiana rústica* L. bajo influjo de nutrientes itrogenados en forma aniónica (NO_3') y catiónica (NH_4^+), así mo en agua destilada, o sea en condiciones extremas de hambre. omo es sabido, la raíz absorbe selectivamente la parte nitrogenada e las moléculas, tomando la fracción nítrica o amónica en virtud el carácter anfótero de la albúmina de los pelos radicales de la

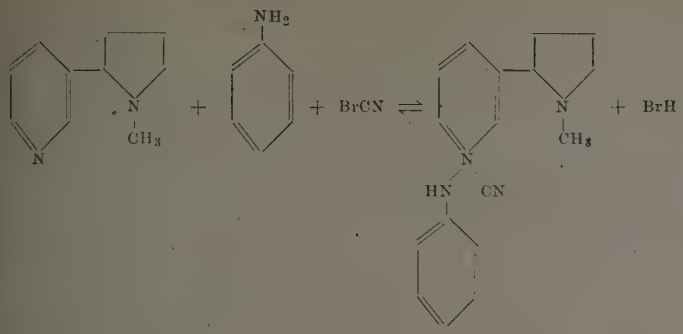
zona de absorción, que se adapta por sí misma al pH necesario para la incorporación de uno u otro; sin embargo, el proceso puede ser favorecido si la solución nutritiva se ajusta a las condiciones de acidez o alcalinidad adecuadas para la liberación de los aniones o cationes nitrogenados de la sal nutritiva. En medio neutro o alcalino toma preferentemente el NH_4^+, mientras que en medio ácido absorbe mejor el NO_3^-. Nuestras experiencias se inician en el medio débilmente ácido propio de la solución de Knop; en ensayos posteriores se estudiará el influjo del pH, en diversos grados de acidez y alcalinidad, respecto a la absorción y poder formador de alcaloides de las diferentes sales nitrogenadas.

De los resultados que exponemos gráficamente se deduce que el efecto de los nitratos, ya conocido en muchos casos como más eficaces en el desarrollo de las plantas, que las sales amónicas, lo son también para los embriones de tabaco, tanto en su desarrollo morfológico como en la formación de nicotina. (Véanse gráficas II, III, IV y V.)

TECNICAS EMPLEADAS

Las semillas fueron desinfectadas durante una hora con solución de nitrato de plata al 1 % y, después, puestas a germinar en cápsulas de vidrio esterilizadas sobre lecho de arena y papel de filtro humedecido por la solución nutritiva de Knop, en la cual se sustituyó la sal nitrogenada por nitrato potásico, cloruro amónico o nitrato amónico, en proporción del 1 %. Fueron dejadas en invernadero a 20-21° de temperatura, y a partir del cuarto día se determinó la nicotina en todos los siguientes, hasta el cuadragésimo.

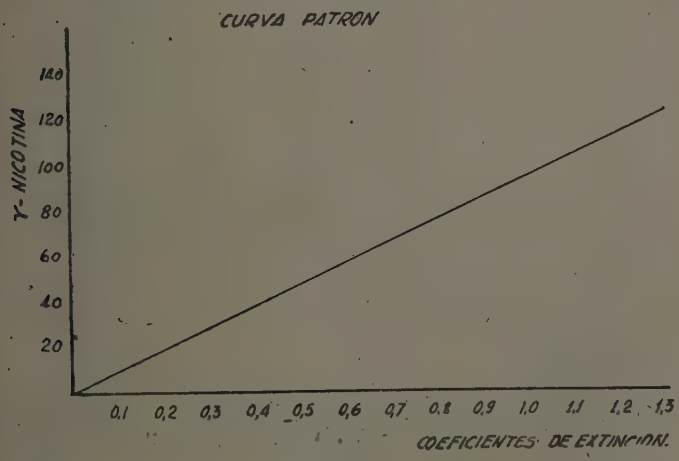
Determinación de nicotina.—A causa de las pequeñas cantidades de alcaloides contenidas en los embriones, practicamos el método colorimétrico fundado en la coloración amarilla que produce la nicotina, proporcional a la concentración (ley de Lambert-Beersche), y en general los alcaloides con núcleo de la piridina libre, al reaccionar con bromuro de cianógeno y anilina (3):



a reacción es muy inestable, y sólo mantiene su máxima extinón 1-2 minutos, siendo preciso hacer varias lecturas para obserarla, lo que hace incómodo al método en las determinaciones en rie.

El procedimiento está en boga en la actualidad, siendo muy ropiado para la determinación de pequeñas cantidades de alcaide, como la contenida en embriones, así como en el jugo circunte de especie de *Nicotiana* (2) y con fines toxicológicos en el olvo de fábricas de tabaco (4).

Para la ejecución del método se precisan dos soluciones titulaas: una acuosa de BrCN al 10 % y otra de anilina al 1 % en buffer a pH 6,1, según Sorensen. Se titulan los reactivos de rCN y anilina precedentes, con soluciones de nicotina a concenaciones apropiadas para obtener una curva patrón (gráfica I)



Gráfica I

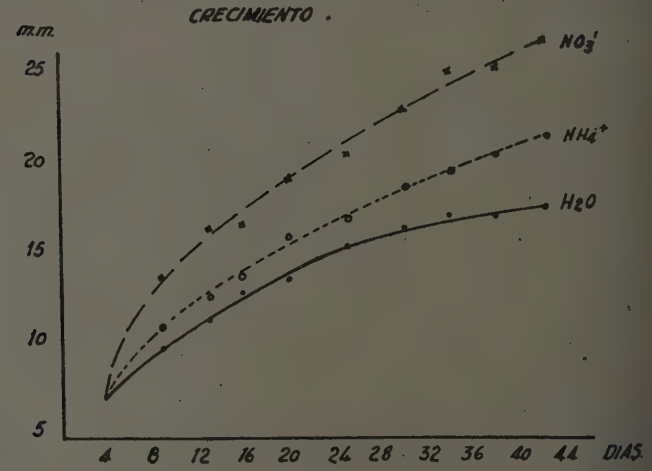
situada en un sistema de coordenadas, en cuya abscisa se representan los coeficientes de extinción y en la ordenada, γ, de nicotina. Ambos reactivos se conservan dos meses guardados en nevera. En el proceso de titulación se sustituyen los 7 c.c. de destilado (véase el párrafo siguiente) por 7 c.c. de la solución de nicotina.

Método.—Se ponen 100 embriones y 15 c.c. de una solución de CO_3Na_2 al 5 %, saturada con ClNa, en un matracito de 25 c.c. de capacidad, conectado a esmeril con un refrigerante de Liebig, el cual se sumerge por su extremo libre en 2 c.c. de la solución «puffer» de anilina; se destila a 160° de temperatura, recogiendo 7 c.c. de destilado (9 en total). A los 9 c.c., después de enfriados, se añade 1 c.c. de solución de BrCN, y a partir de cinco minutos, se lee en el fotómetro de Pulfrich, dispuesto con el filtro S 47, cada treinta segundos hasta lograr la lectura de máxima extinción, cuyo coeficiente se traslada a la curva patrón, anotándose su equivalente en gammas de nicotina.

El pH 6,1 de la solución de anilina y el filtro S 47 del Pulfrich son los que motivan la máxima extinción en un tiempo de 5-7 minutos si las restantes condiciones del método se observan exactamente.

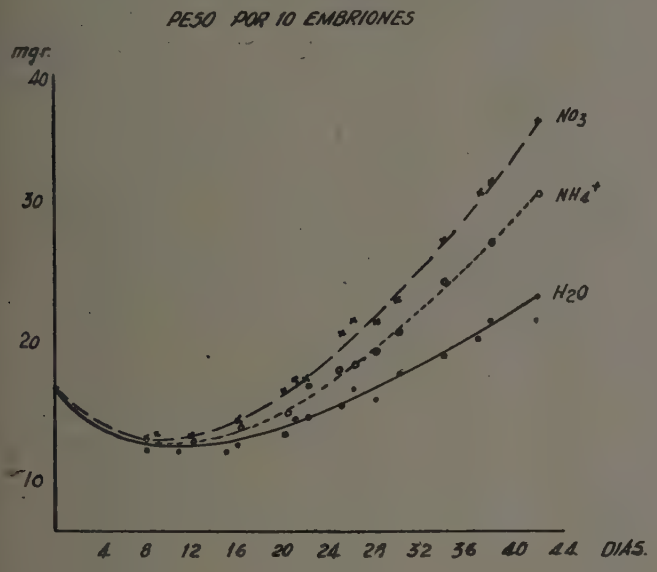
RESULTADOS

En las gráficas II y III se puede observar el influjo más acu-



Gráfica II

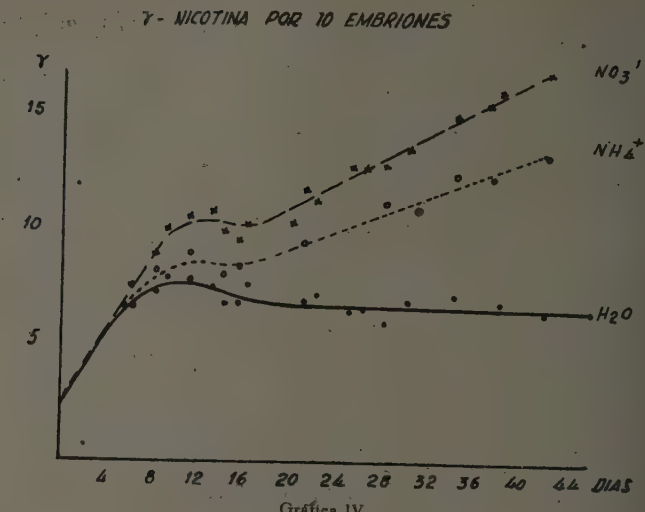
-do que ejercen los nitratos, bajo las condiciones ya expresadas, c cuanto a crecimiento en longitud y peso, que las sales amóni- s. En la prueba con nitrato amónico, como sal portadora de ión y catión nitrogenado, era de esperar un influjo todavía más usado que en las anteriores; sin embargo, los embriones crecie- n defectuosamente, y en muchos casos se marchitan, por lo que ben proseguirse las experiencias con diluciones mayores, por si



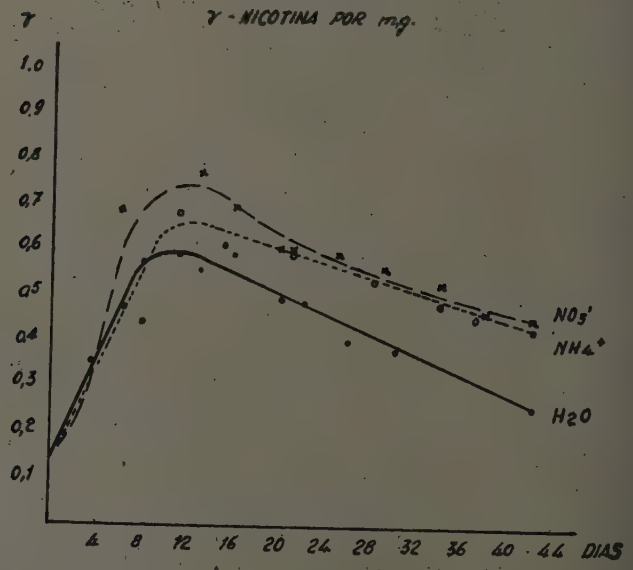
Gráfica III

ependiesen de ello el desarrollo normal. En la prueba con agua, os embriones quedan sujetos sólo a la nutrición clorofílica obser- ándose un desarrollo menor.

La gráfica IV muestra el influjo de aniones y cationes nitroge- ados, así como el ensayo en agua destilada, sobre la formación de icotina en la germinación. En esta prueba, netamente fisiológi- a, por tenerse en cuenta la capacidad de formación de alcaloide or embrión, se muestran los nitratos más activos en la formación e nicotina que las sales amónicas. Puede observarse también el aso de heterótrofo a autótrofo de los embriones entre los nueve y ieciseis días, en que incluso hay pérdida de alcaloide, el cual te- emos que suponer sea consumido o transformado por la plántula, a que ensayos practicados para su determinación en el aire ambien-



Gráfica IV



Gráfica V

—por si hubiese sido transpirado—y en el medio nutritivo—por se hubiese transvasado—se mostraron negativos. En la germinación en agua se forma una cantidad de nicotina apreciable, sobre ya existente en la semilla, que forzosamente ha de proceder de movilización de las sustancias nitrogenadas albuminoideas acumuladas en la semilla, lo que fué observado histológicamente por Schmid (2); a partir del máximo contenido alcanzado a los 8-12 días se observa que en los restantes se mantiene proximamente constante, debido a la falta de nutrición nitrogenada, así como a estabilidad del alcaloide una vez formado.

En la gráfica V se representa el influjo de los mencionados iones nitrogenados en la formación de nicotina, referida a peso seco de embriones, apreciándose, aunque mucho menos acusada, la diferencia del caso anterior, a pesar de que los embriones desarrollados en nitrato habían engendrado mucha más nicotina que aquéllos del medio amónico (gráfica IV), la que refleja el escaso valor fisiológico de los resultados procentuales.

Expreso mi profundo agradecimiento al Prof. Dr. A. Frey-Wyssling y al Dr. Schmid por sus valiosas orientaciones durante la ejecución de este trabajo.

Pflanzenphysiologisches Institut der E. T. H.

Zürich, noviembre 1947.

BIBLIOGRAFIA

(1) SCHMID, H. u SERRANO, M. : «Die Nikotinbildung im Keimling von Nicotiniana rustica L., *Experientia,* **4** (1948), 311-312.

(2) SCHMID, H. : «Ueber die Nikotinbildung in der Tabakflanze». Diss. E. T. H. Zürich (1948), 38.

(3) WERLE & BECKER : *Biochem. Z.,* 31 (1942), 182 ; SCHMID : l. c.

(4) CORNICK, W. E. Mc. and SMITH, M. : «Determination of Nicotine in the Air, *Ind. and Eng. Chem. An. Ed.* (1946), 508-12.

ESTUDIOS SOBRE BIOQUIMICA DE PROTIDOS.—II. AMINOÁCIDOS AROMATICOS Y SULFURADOS DE LA SEMILLA DE LATHYRUS SATIVUS», *por* V. Villar Palasí, A. Santos Ruiz y F. Sanz Domínguez.

SUMMARY

In a previous paper we undertook the study of the basic aminoacids contained in the seed of «Lathyrus sativus», and in the present paper we limit our attention to the study of the monopeptids, aromatic (phenylalanine, tyrosine, tryptophan) and sulfurized (methyonine, cystine, cysteine).

When examining the experimental part, it is observed, that the deficiency of methyonine is very great, and we thus call special attention to the role that this deficit may play in the etiology of latyris in connection with a possible toxic action or a parallel B_1 hypovitaminosis.

En un trabajo anterior (1) estudiábamos los aminoácidos básicos de la semilla del *Lathyrus sativus*, y en la presente nota nos referimos a los monopéptidos aromáticos (fenilalanina, tirosina, triptófano), y sulfurados (metionina, cistina y cisteína).

En lo que respecta a las operaciones previas de preparación de las proteínas, hidrólisis, determinación de nitrógeno amínico. etc., nos atenemos a las técnicas ya indicadas anteriormente.

Como puede verse en la parte experimental, la deficiencia de metionina es muy acusada, por lo que resaltamos el papel que puede desempeñar en la etiología del latirismo este déficit, en relación con una posible acción tóxica o con una hipovitaminosis B_1 colateral.

PARTE EXPERIMENTAL

a) Aminoácidos aromáticos.

1. *Fenilalanina.*—Aparte de los modernos métodos microbiológicos, casi no existen métodos aceptables para la valoración de la fenilalanina. El mejor sin duda, de éstos, es el de Kapeller-Adler, según la modificación de Kuhn y Desnuelle (2). La valoración, de índole colorimétrica, se lleva a cabo de la forma siguiente:

En una cápsula de porcelana se colocan 2 c. c. de hidrolizado clorhídrico o sulfúrico (al 2 por 100) y en otra 4 c. c. (es decir, de modo que la primera contenga 0,75 mgr. aprox. de fenilalanina y la segunda el doble). Conviene efectuar la operación por cuadruplicado. Se evapora a sequedad en el baño maría, se enfría y nitra durante veinte minutos con 2 c. c., en cada cápsula, de NO_3K en solución 20 por 100 en SO_4H_2 conc. Cuando acaba la nitración, se pasan las soluciones a tubos cilíndricos de 25 c. c. graduados y con tapón esmerilado. Cada cáp-

sula se lava de forma que el volumen total en cada tubo sea de 12 c. c. Se enfría a 0° y se añade a tres de los tubos de cada serie, 2,5 c. c. de sol. 30 por 100 de clorhidrato de hidroxilamina. El cuarto se usa como blanco. Se diluye con amoníaco concentrado frío hasta 25 c. c., añadiendo éste muy poco a poco. Se mezcla y se deja desarrollar el calor a la temperatura ambiente durante cuarenta y cinco minutos. Si es necesario, se filtra al final. Se lee entonces con filtro coloreado de 560 mμ. y fijando el índice 100 de transmisión con el blanco, al que no se añadió hidroxilamina. Previamente se preparó una curva patrón en el intervalo 0,2 a 2 mgr. de fenilalanina pura.

Resultados:

Caseína: *4,2 por 100* de fenilalanina.

Prótidos tótales de almorta: 7,9 por 100.

Globulinas de almorta: 6,8 por 100.

2. *Tirosina y triptófano.*—Se adopta para la valoración una técnica derivada de la clásica de Millon: la adaptación de Block y Bolling del método de Millon Lugg (3). Permite la valoración sucesiva, en un hidrolizado alcalino, de la tirosina y el triptófano. Se lleva a cabo de la forma siguiente:

En dos tubos de centrífuga de 50 c. c. se colocan cantidades de hidrolizado alcalino cuyo contenido en tirosina oscile entre 0,3 ó 0,6 mgr. (en cada uno), es decir, 0,5 c. c. Se completa con agua 20 c. c. y se añade luego 5 c. c. de reactivo de precipitación de Lugg ($HgSO_4$—$HgCl_2$—Na_2SO_4), colocando los tubos en un baño maría, durante diez minutos. Se enfrían las soluciones y se añade 4 c. c. de SO_4H_2 7 N, diluyendo después hasta 30 c. c. con agua; tras ello se adiciona 10-20 mgr. de tierra de infusorios, se mezcla y centrifuga. Se filtra recogiendo en los tubos de lectura del colorímetro. El precipitado (que lleva el triptófano) se lava con 10 c. c. de reactivo de Lugg diluído 1:1 con SO_4H_2 N. Los filtrados se llevan al mismo tubo, el cual se calienta a 30° en un baño de agua, añadiendo después 1 c. c. de solución 0,8 por 100 de nitrato sódico a cada tubo. Se mezcla y efectúa la lectura antes de cinco minutos. Como índice 100 de transmisión, se usa el agua o mejor un hidrolizante tratado de la misma forma que el problema, pero sin nitrito. Se utiliza filtro de 520 mμ. Previamente se preparó una curva de calibración entre 0,1 y 1 mgr. de tirosina.

Resultado:

En caseína: *6,1 por 100* de tirosina.

En prótidos totales de almorta: *6 por 100.*

En globulinas de almorta: *5,8 por 100.*

Para valorar a continuación el triptófano, se suspende el precipitado de triptófano-mercurio en 10 c. c. de reactivo de Color Lugg ($HgSO_4$—$HgCl_2$) y se colocan los mismos tubos de centrífuga en un baño de agua de 50-55° durante quince minutos. Se centrifuga luego y se vierte el líquido que sobrenada en un tubo de lectura del colorímetro. Se lava el precipitado con 10 c. c. de Reactivo de Color, y tras centrifugar se añade también el líquido al mismo tubo y además 4 c. c. de agua. Se coloca el tubo de lectura en el fotocolorímetro y se fija con él el índice 100 de transmisión. Se añade entonces 1 c. c. de NO_2Na al 3,45 por 100, se mezcla la solución invirtiendo el tubo y se efectúa la lectura. Hay que usar filtro de 420 mμ. Como el color palidece casi en seguida, la lectura hay que hacerla en medio minuto tras la adición del nitrito.

Resultados:

En caseína: *1,3 por 100* de triptófano.

En prótidos totales de almorta: *1 por 100.*

En globulinas de almorta: *0,9 por 100* de triptófano.

Las determinaciones de tirosina y triptófano fueron comprobadas por valoración espectrofotométrica según el método de Holiday (4), en proteínas sin hidrolizar. Su fundamento es la medición de las diferentes absorciones máximas en la región ultravioleta. Se utilizó espectógrafo Hilger y cubeta de cuarzo.

La proteína se disuelve en NaOH 0,1 N y se miden los coeficientes de extinción en dos longitudes de onda diferentes; la tirosina y el triptófano se calculan mediante las ecuaciones:

$$M_{tirosina} = 1{,}0\ E_{305} - 0{,}092\ E_{280}$$

$$M_{triptofano} = 0{,}21\ E_{280} - 0{,}288\ E_{305}$$

(donde M es la concentración molar y E el coeficiente de extinción).

Los resultados obtenidos son ligeramente superiores para tirosina y algo menores para triptófano en relación con los determinados por método químico.

b) Aminoácidos sulfurados.

En relación con ellos se determinó en primer lugar el azufre total de las proteínas, utilizando un método de oxidación y posterior pesada del SO_4'' como SO_4Ba. Las proteínas usadas en esta valoración, no fueron naturalmente precipitadas con $SO_4(NH_4)_2$. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Caseína: *0,91 por 100* de azufre (media de tres determinaciones).

Prótidos totales de la almorta: *0,36 por 100* (media de tres determinaciones).

Las cifras orientan ya sobre la escasa proporción en que los aminoácidos sulfurados se encuentran en la almorta, lo que, como veremos, se comprueba en la valoración subsiguiente.

1. *Valoración de metionina.*—Fué determinada colorimétricamente por el método de McCarthy y Sullivan (5). Se usa hidrolizado clorhídrico que se decolora con carbón activado, tras lo que se fija el pH en 3,5 (empleando NaOH 5 N) y se diluye después con un volumen igual de ClH 0,1 N.

La reacción tiene lugar añadiendo en un tubo, a 5 c. c. de hidrolizado, por este orden y mezclando tras cada adición, 1 c. c. de NaOH 14,3 N, 1 c. c. de nicocola al 1 por 100 y 3 c. c. de nitroprusiato sódico al 10 por 100 (recién preparado). El tubo se coloca en un baño de agua a 35-40° durante cinco-diez minutos. Luego se enfría con hielo durante dos minutos y se añade con agitación 5 c. c. de mezcla PO_4H_3—ClH. En los casos de materiales que contienen ácidos, conviene adoptar (y así lo hicimos con los prótidos de la almorta) la modificación de Jorn (6), en la que se opera a temperatura ambiente en lugar de 35-50° y se sustituye la mezcla fosfórico-clorhídrico, por ClH sólo. Con ello se evita la producción de un tinte azul-verdoso que, enmascarará de otra forma la valoración.

Finalmente se agita durante un minuto, y se enfría con agua durante cinco-diez minutos más. El color se compara en el fotocolorímetro, con un «standard»

cuidadosamente preparado, o con una curva de calibración. Se usa filtro 540 mμ.

Resultados obtenidos:

Caseína: *2,4 por 100* de metionina.

Prótidos totales de la almorta: *0,6 por 100* de metionina.

2. *Valoración de cistina y cisteína.*—Entre las numerosas técnicas existentes para la valoración de estos aminoácidos (que en general se evalúan simultáneamente) se eligió por su sencillez y precisión la de Winterstein-Folin, según la adaptación de Block (7 y 8).

Se emplea en la valoración hidrolizado clorhídrico, en el cual al concentrar para la eliminación del ácido en exceso, se ha transformado la cisteína en cistina. La solución no debe dar coloración con nitroprusiato sódico.

En la valoración se toman dos partes alícuotas del hidrolizado, que contengan cantidades comprendidas entre 0,4 y 1,2 mgr. de cistina (o sea entre 2 y 6 c. c. se toman 4 c. c.) y se colocan en tubos cilíndricos graduados de 50 c. c. y con tapón esmerilado. Se lleva el volumen hasta 5 c. c. con agua. A continuación se añade 1 c. c. de solución al 10 por 100 de SO_4Li y 5 c. c. de solución saturada de CO_3HNa. Una vez mezclado se añade 2 c. c. de reactivo Folin (ácido fosfo-18-túngstico) y 1 c. c. de solución recién preparada de sulfito sódico al 10 por 100. En el tubo que se destina a blanco, en lugar de sulfito se añade agua. Las soluciones se mezclan y entonces se coloca los tubos en baño de agua a 30° durante cinco-ocho minutos. Transcurrido este tiempo, las soluciones se diluyen con un volumen igual de agua. El blanco se lleva al fotocolorímetro como índice 100 y a continuación se efectúa la lectura. Se utiliza filtro de 520 mμ. Previamente se hizo una curva de calibración en el intervalo 0,2 a 2 mgr. de cistina.

Resultados obtenidos:

En caseína: *0,5 por 100* de cistina más cisteína.

En prótidos totales de almorta: *1 por 100* de cistina más cisteína.

Madrid.—Sección de Bioquímica del Instituto Español de Fisiología y Bioquímica.

BIBLIOGRAFIA

(1) A. Santos Ruiz, V. Villar Palasí y C. Archilla: Esta Revista, XLIV (B), 651 (1948).

(2) Kuhn, R. y P. Desnuelle: *Ber. Dtch. Chem. Ges., 70,* 1907 (1937).

(3) Lugg, J. W. H.: *Biochem. J., 32,* 775 (1938).

(4) Holiday, E. R.: *Ibid., 30,* 1795 (1936).

(5) McCarthy, T. E. y M. X. Sullivan: *J. Biol. Chem., 141,* 871 (1941).

(6) Jorn, R. J. y col.: *J. Biochem., 166,* 313 (1946).

(7) Folin, O. y J. M. Looney: *J. Biol. Chem., 51,* 421 (1922).

(8) Block, R. J. y D. Bolling: «The Determination of the Amino Acids». Minneapolis (Mnn.), USA, 1940.

ESTUDIOS SOBRE BIOQUIMICA DE PROTIDOS.—III. AMINOÁCIDOS DEL GRUPO DE LA LEUCINA E HIDROXIAMINOACIDOS DE LA SEMILLA DEL «LATHYRUS SATIVUS», *por* A. SANTOS RUIZ, V. VILLAR PALASÍ Y P. ANDRÉS IRIGOYEN.

SUMMARY

In two previous papers we studied the basic, aromatic and sulfurized amino-acids, respectively, contained in the seed of «Lathyrus sativus». In the present paper we deal with the monopeptids of the leucin group (leucin, isoleucin, valine) and the hydroxyacids (threonine, serine, proline).

This paper being the third and last of the series which deals with the essential aminoacids contained in the blue retch, following the experimental part, we include, in the paper, certain considerations which deal with the total results from which several conclusions may be deduced and which may prove to be interesting, in connection with the problem of latyrism.

INTRODUCCION

En dos trabajos anteriores (1 y 2), estudiábamos los aminoácidos básicos y los aromáticos y sulfurados, respectivamente, de la semilla del *Lathyrus sativus*. En la presente nota, nos referimos a los monopéptidos del grupo de la leucina (leucina, isoleucina, valina) y a los hidroxiácidos (treonina, serina y prolina).

Como en las notas anteriores, la hidrólisis y demás operaciones previas, se han efectuado mediante las técnicas descritas en el primer trabajo.

Siendo ésta la tercera y última nota referente a los aminoácidos indispensables de la almorta, incluímos a continuación de la parte experimental unas consideraciones sobre los resultados totales, de las que se deducen algunas conclusiones, que pudieran ser interesantes, en relación con el problema del latirismo.

PARTE EXPERIMENTAL

a) VALORACIÓN DE LOS AMINOÁCIDOS DEL GRUPO DE LA LEUCINA.

La técnica utilizada en la valoración de estos aminoácidos ha sido la de oxidación diferencial de Block y Kondritzer (3), un perfeccionamiento del método de microoxidación de Fromageot-Heitz para la valina y leucina (4). La metódica se basa en la desaminación de la mezcla de aminoácidos y subsi-

guiente oxidación primero con permanganto y luego con cromato. La leucina valina se calculan por el rendimiento en acetona y la isoleucina por la cantid formada de metiletilcetona, la cual se determina por la reacción de Fabir con aldehido salicílico (5). De las dos formas en que se puede practicar la val ración, aireación (macrométodo) y destilación (micrométodo) hemos adopta el macrométodo.

Se emplea hidrolizado clorhídrico, del que se toman para la desaminaci 10 c. c., que se colocan en un Erlenmeyer de 100 c. c. y boca ancha. Se con prueba que el pH no es inferior a 4. Si lo fuera se neutraliza con sosa. L aminoácidos se desaminan añadiendo a la temperatura ambiente 5 c. c. d NO_2NA, 4 N y luego desde una microbureta, y gota a gota, 2 c. c. d H_2SO_4 1:3 durante diez minutos, agitando durante este tiempo. La soluci se neutraliza entonces a pH 4 con NaOH al 20 por 100. Si es necesario se el mina el exceso de nitrito calentando débilmente en baño de agua durante die minutos.

Sobre la mezcla de oxiácidos resultante de la desaminación se efectúa l oxidación diferencial.

Para la oxidación con cromato se toman 2 grs. de $Cr_2O_7K_2$ y se disuelven en 20 c. c. de agua y en un tubo de ensayo de 3,20 cm., de paredes resistentes. Este se tapa a continuación con un tapón de goma triperforado, por uno de cuyos agujeros pasa una bureta corta, en otro un tubo acodado y abierto y el tercero otro tubo igual pero conectado mediante un tubo de goma, con un tren de absorción de tres elementos. El tren de absorción está colocado en un baño de hielo y a través de él se succiona una débil corriente de aire. Una vez montado el aparato, se calienta a ebullición la solución oxidante con un micromechero, y abriendo la llave de la bureta se introduce una porción de la solución de hidroxiácidos (equivalente como máximo a 50 grs. de proteína, es decir, teniendo en cuenta la dilución experimentada por el hidrolizado, unos 4 c. c. como tope), a una velocidad tal, que el volumen de líquido en ebullición permanezca constante aproximadamente. Esta adición requiere unos treinta minutos. La corriente de aire arrastra las cetonas que se forman al tren de absorción, cuyos tres elementos contienen en conjunto unos 50 c. c. de agua. La ebullición moderada se continúa durante otros treinta minutos. Al final, el volumen en el tubo de oxidación es menor de 10 c. c. de líquido. Se interrumpe el paso de aire y se reúnen las soluciones acuosas del tren de absorción, el cual se lava cuidadosamente, llevando finalmente el volumen de la solución hasta 100 c. c.

La oxidación con permanganato se efectúa sobre otra porción de la mezcla de oxiácidos de una forma muy similar y utilizando el mismo aparato, aunque conviene emplear tubo de oxidación diferente. Dos grs. de MnO_4K se disuelven en 20 c. c. de tampón molar de fosfatos a pH 6,8. A continuación se calienta a ebullición y se pasa, de igual forma que en el caso anterior, corriente débil de aire. De la solución de hidroxiácidos se añade sólo la mitad, es decir, 2 c. c. (equivalente a unos 25 mgr. de proteína). Al final se lleva también el volumen de la solución de cetonas a 100 c. c.

La oxidación en los dos casos produce acetona (de valina y leucina) y metiletilcetona, pero en cantidades diferentes, por lo que existen ecuaciones (que

ego indicaremos) que permiten determinar cuánta acetona procede de valina cuánta de leucina.

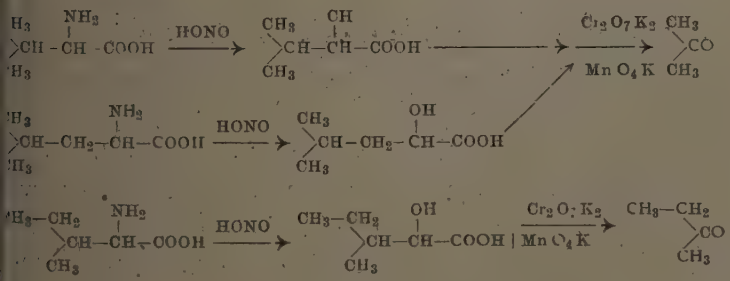
La valoración de la acetona se hace por el método gravimétrico de Cook y mith (6) en cada una de las dos soluciones resultantes de ambas oxidaciones. na parte alícuota de la solución, que contenga al menos 1,5 mgr. de acetona 5 c. c.), se diluye hasta 130 c. c. con agua. Se añaden 10 c. c. de SO_4H_2 y 5 c. c. de solución al 15 por 100 de $HgSO_4$ en sulfúrico 6 N. La solución se erve a reflujo con llama fuerte, durante una hora. El precipitado de acetona-ulfato mercúrico, se separa filtrando la solución caliente a través de un em-ido de cristal de placa filtrante tarado. Se calienta después a 110° y se deja nfriar en el desecador. El filtrado y los lavados se conservan para la deter-minación de metiletilcetona, que no es precipitada por el sulfato mercúrico a concentración empleada:

$$\text{Acetona} = 0{,}05 \cdot \text{Peso de acetona-sulfato mercúrico.}$$

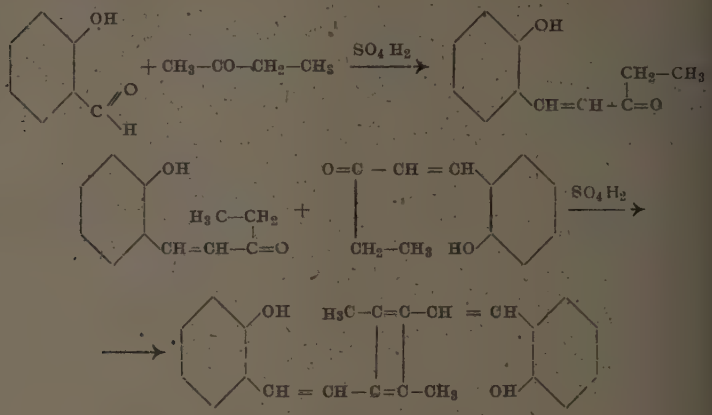
A continuación se determina la metiletilcetona en el filtrado, el cual se iluye previamente de forma que 1 c. c. contenga aproximadamente 0,01 mgr. metiletilcetona. 10 c. c. de esta solución se diluyen con 8 c. c. de agua y 4 c. c. e alcohol absoluto. Se enfría a 0° y se añade 4 c. c. de ácido sulfúrico con-ntrado. Se vuelve a enfriar, adicionando ahora 2 c. c. de aldehido salicí-co (solución al 6,4 por 100 en alcohol absoluto conviene prepararla para cada eterminación); se tapa el tubo, el contenido se mezcla cuidadosamente y se oloca durante dieciocho horas en un baño de agua a 55°. El pequeño precipi-ado que se puede formar, se centrifuga y separa o bien se deja sedimentar en l fondo del tubo. El color rojo se determina en el colorímetro fotoeléctrico tilizando filtro de 520 mμ. y fijando el índice 100 mediante preparado idéntica-ente pero sin aldehido salicílico. Debido a cierta imprecisión propia del mé-odo, para obtener números aprovechables hay que hacer por triplicado todas as determinaciones y preferentemente a dos niveles distintos de dilución (par-iendo de 5 a 10 c. c.). Previamente es necesario preparar una curva de cali-ración con metiletilcetona pura disuelta en SO_4Hg diluído, en el intervalo ,005 a 0,05 mgr. de cetona.

La serie de reacciones que tienen lugar para la formación del colorante on:

1) Oxidación:



2) Reacción con aldehido salicílico:



Cálculos:

Para efectuar determinaciones según este método, se requiere fijar por anticipado las condiciones constantes de oxidación de la leucina y la valina por separado y según los dos tipos de oxidación. Cuando se han fijado los cuatro índices, para lo cual es necesario en cada uno obtener dos pesadas sucesivas coincidentes, se puede calcular la proporción de leucina y valina en una mezcla de los dos mediante las fórmulas:

$$\text{Acetona}_{\text{dicromato}} = F_1 + F_2.$$
$$\text{Acetona}_{\text{permanganato}} = F_3 + F_4.$$

Donde $\text{Acetona}_{\text{dicromato}}$ es la cantidad de acetona formada y determinada en la oxidación crómica. $\text{Acetona}_{\text{permanganato}}$ igualmente la procedente de la oxidación permangánica y

F_1 es la fracción (índice) de valina convertida en acetona por el $Cr_2O_7K_2$.
F_2 es la fracción (índice) de leucina convertida en acetona por el $Cr_2O_7K_2$.
F_3 es la fracción (índice) de valina convertida en acetona por el MnO_4K.
F_4 es la fracción (índice) de leucina convertida en acetona por el MnO_4K.

Y una vez obtenidas estas cifras:

Leucina = 2,26 acetona derivada de leucina.
Valina = 2,06 acetona derivada de valina.

Para calcular la isoleucina hay que partir del hecho de que en las condiciones en que se efectúa la colorimetría no todo el color procede de la metiletilcetona, sino que lo produce igualmente la pequeñísima cantidad de acetona que queda sin precipitar. En las condiciones dadas se ha comprobado que una cantidad determinada de acetona, produce sólo el 26 por 100 de color en relación con un peso igual de metiletilcetona. Como ésta no produce coloración con aldehido salicílico en solución alcalina y la acetona sí, todo se reduce a determinar las respectivas proporciones en la mezcla mediante dos determinaciones a diferente pH. La cantidad de isoleucina viene dada por la fórmula:

Isoleucina = 1,82 (E—0,26 acetona).

Donde E es la lectura total de color en la reacción con aldehido salicílico ...do leída sobre la curva de calibración de metiletilcetona. El valor así obte...lo requiere una última corrección. Hay que dividirlo por el tanto por ciento ...l teórico obtenido de etilmetilcetona en la oxidación de isoleucina pura.

Resultados:

A) Los pesos obtenidos de acetona-sulfato mercúrico en las pesadas pre...s para la determinación del índice de oxidación fueron:

Cantidad pesada de leucina: 0,0089 gr. oxidación con MnO_4K, 0,0314 gr.
Cantidad pesada de leucina: 0,0432 gr. oxidación con $Cr_2O_7K_2$, 0,02568 gr.
Cantidad pesada de valina: 0,0138 gr. oxidación con MnO_4K, 0,0251 gr.
Cantidad pesada de valina: 0,0398 gr. oxidación con $Cr_2O_7K_2$, 0,1377 gr.

Pesos que referidos a acetona (multiplicando los dos primeros por 2,26 y los ...s últimos por 2,02) dan, respectivamente, las cantidades e índices siguientes:

Leucina-MnO_4K-acetona=0,00157 gr. Indice: 4 por 100.
Leucina-$Cr_2O_7K_2$-acetona=0,001284 gr. Indice: 6,7 por 100.
Valina-MnO_4K-acetona=0,001255 gr. Indice: 18,3 por 100.
Valina-$Cr_2O_7K_2$-acetona=0,006885 gr. Indice: 35 por 100.

Los porcentajes de aminoácidos contenidos en los problemas se calculan so... estos datos. Las cifras obtenidas fueron (suprimiendo los cálculos inter...dios, excesivamente prolijos):

En hidrolizados de caseína:

Valina: *6,8 por 100.* Leucina: *7,5 por 100.* Isoleucina: *3,9 por 100.*

En hidrolizados de prótidos totales de almorta:

Valina: *6,2 por 100.* Leucina: *7,1 por 100.* Isoleucina: *1,9 por 100.*

b) Valoración de los hidroxiaminoácidos.

1. *Treonina.*—Todos los métodos de valoración de hidroxiaminoácidos tie...n un fundamento similar; aprovechan la presencia del grupo hidroxilo que ...ce más específicamente atacable la molécula. Se utilizan oxidantes específi...s de diglicoles y compuestos relacionados (tetraacetato de plomo, ácido ...ryódico, etc.), con los cuales, concretamente la treonina, proporciona acetal...hido y la serina formaldehido, ambos fácilmente valorables.

Elegimos el método al peryodato de Shinn y Nicolet (7), el más específico, ...sado en la observación esencial de que en presencia de un exceso de grupos ...mino el formaldehido formado por la serina es completamente retenido por ... mezcla oxidante empleada, con lo cual basta arrastrar el acetaldehido (pro...dente de la treonina exclusivamente) mediante una corriente de aire, sobre ...sulfito que lo retiene y en el que se valora.

Se utiliza un tren de absorción formado por tres tubos conectados en serie ... 20 por 2,5 cm.), con uniones esmeriladas.

El hidrolizado clorhídrico que se emplea en la valoración se neutraliza primero y luego se diluye de modo que 10 c. c. de él contengan de 3 a 10 mg. de treonina (el hidrolizado que empleamos no se diluye, por estar comprendido directamente entre estos límites). Para la oxidación se toman 5 c. c. del hidrolizado, que se colocan en el tubo primero, junto con 5 c. c. de CO_3HNa Molar, 10 c. c. de AsO_3Na_2H 0,1 N y una gota de Nujol (aceite de parafina). Los tubos se conectan con un Kipp productor de CO_2 y el gas se pasa para mezclar los líquidos. Luego se añade 1-2 c. c. de ácido peryódico 0,5 Molar y el acetaldehido que se forma es arrastrado a los dos tubos lavadores siguientes, que contienen el primero 5 c. c. y el segundo 3 c. c. de SO_3HNa al 2 por 100, diluído en cada caso hasta 25 c. c. La corriente de carbónico se mantiene durante una hora a la velocidad de 1 litro por minuto.

Una vez terminado el arrastre se desconecta y el contenido de los tubos de absorción se mezcla, valorando el acetaldehido según Peters y Van Slyke (8). La solución oxidante del tubo primero se separa con el fin de valorar en ella la serina.

Para la determinación del acetaldehido se elimina el exceso de bisulfito no combinado, mediante la adición de iodo 0,1 N, usando almidón como indicador. A su vez el ligero exceso de iodo se neutraliza con una gota de tiosulfato 0,1 N y finalmente se añade cuidadosamente iodo 0,002 N hasta que se produce color palidísimamente azul. Luego se libera el bisulfito combinado con el acetaldehido por adición de un poco de solución saturada de bicarbonato o fosfato disódico, y el nuevo bisulfito se valora con iodo 0,02 N.

Para los cálculos:

1 c. c. de I_2 0,02 N equivalente aprox. a 1,19 de treonina.

Resultados obtenidos:

En caseína: *3,7 por 100* de treonina.
En prótidos totales de almorta: *3,3 por 100.*

2. *Serina.*—La solución oxidante del método anterior contiene el formaldehido procedente de la serina. Se pasa a un Erlenmeyer de 250 c. c. y se añade 2 gotas de rojo de metilo. El pH de la solución se ajusta cuidadosamente con ácido acético hasta que el color vire de amarillo a rojo pálido. Se adiciona entonces un exceso de solución al 0,4 por 100 en agua de Dimedon (3,5 dimetildihidrorresorcina), y el precipitado se deja formar a la temperatura ambiente durante dos-tres días. Se recoge luego el precipitado en un embudo de cristal de placa filtrante, tarado, se lava con reactivo frío y se seca al vacío.

1 mgr. de metilen-dimetildihidrorresorcina=0,3596 mgr. de serina.

Resultado obtenidos:

En caseína: *5,8 por 100.* de serina.
En prótidos totales de almorta: *4,2 por 100.*

3. *Prolina.*—Se lleva a cabo por precipitación con sal de Reinecke (tetratiociandiaminocromato amónico), previa la eliminación de la arginina como diflavianato (9).

La sal de Reinecke se prepara calentando 80 grs. de $SCN\,NH_4$ a 145-50°

sta fusión parcial y añadiendo en pequeñas proporciones una mezcla de 17 amos de $Cr_2O_7(NH_4)_2$ pulverizado y 20 grs. de $SCNNH_4$. La temperatura be a 160° y tiene lugar enérgicamente la reacción. Al final, y agitando, se ade 75 c. c. de agua de hielo y se filtra. El precipitado se interpone a 65° 250 c. c. de agua. Se filtra en caliente. La sal de Reinecke cristaliza de- ndo el filtrado en la nevera durante una noche.

En la determinación se utiliza hidrolizado ácido que se decolora con car- n activo y cuyo pH se ajusta a 3,5 (papel rojo Congo). La arginina se preci- ta a temperatura ambiente añadiendo 3-4 moles de ácido flaviánico. Se filtra el filtrado se calienta a 60° y se añade un exceso de solución caliente de sal Reinecke al 8 % en agua. Se deja en la nevera. Al día siguiente se separa precipitado y el filtrado se concentra a vacío hasta menos de la mitad de volumen inicial. Se añade nueva cantidad de sal de Reinecke, a 60°, con lo ue se obtiene, procediendo de igual forma, más precipitado que se incorpora anterior. Los precipitados se lavan con agua fría. A continuación, se des- mponen los reineckatos de prolina y oxiprolina formados, suspendiendo el recipitado en metanol de 50 % y añadiendo un exceso de SO_4Cu. El precipi- do que no lleva los aminoácidos se separa y lava. El exceso de ion cromo l líquido se elimina mediante una corriente de SO_2 y el ion sulfocianuro ediante $AgSO_4$. Finalmente, los iones $Ag^{\cdot}$ y $Cu^{\cdot\cdot}$ con SH_2. La solución se caliniza con $Ba(OH)_2$ y se destila a vacío para separar el NH_3. Al final se utraliza cuidadosamente con SO_4H_2. Se filtra y separa el NH_3. Al final se utraliza cuidadosamente con SO_4H_2. Se filtra y separa el precipitado de O_4Ba. La solución resultante, que contiene prolina y oxiprolina, se evapora sequedad y el residuo se extrae con etanol absoluto en frío en el cual sólo prolina se disuelve (1,55 grs./100 c. c. a 19°). Una determinación de ni- ógeno amínico en la solución alcohólica permite la valoración de la prolina en el residuo la de oxiprolina (por ser éste muy pequeño no se valoró este ltimo aminoácido).

Resultados:

En caseína: 7,4 % de prolina.

En prótidos totales de almorta: 5,8 %.

De oxiprolina no queda residuo en el caso de la caseína y es insignificante en los prótidos de la almorta.

CONSIDERACIONES SOBRE LOS RESULTADOS

Las investigaciones de los últimos años han servido para centrar el problema del latirismo, desechando gran cantidad de hipótesis que se han mostrado carentes de fundamento. Actualmente no se sostiene, por ejemplo, la idea infeciosa (¿virus?) bastante tiempo preconizada, ni entre las posibles causas tóxicas se mantiene la presencia de saponinas, etc., que no han podido ser encontrados en la semilla.

Se mantiene, pues, la discusión, por una parte, sobre los posibles efectos tóxicos de índole nueva, por otra, sobre el tan debatido tema de la deficiencia cualitativa de Lathyrus para la alimentación. En relación con la enfermedad,

los términos de referencia sólidamente fijados en la actualidad, son las co clusiones a que llegan Jiménez Díaz y colaboradores (10) en un trabajo síntesis de sus estudios sobre la patogenia del latirismo, y que son los guientes:

(1) El latirismo solamente se ha dado en sujetos que consumen almorta

(2) No se produce en los que ingieren almorta, sino a condición de q lo hagan en una cierta cuantía.

(3) Solamente se produce latirismo cuando la alimentación es falta simu taneamente de otros productos, es decir, cuando es lo bastante monótona.

(4) Cuando la ingestión es masiva, se produce el latirismo, aunque la al mentación sea más variada, posibilidad que, naturalmente, se da raras veces

(5) La acción latirógena de las almortas no es accidental, por mezcla parasitación, infección o transformación, sino que le es «esencial», dependiend el que produzca o no latirismo de la cuantía de su ingestión y de la compo sición de la restante dieta.

(6) Existen factores de disposición (edad y sexo) evidentes, y otros desco nocidos, en cuya virtud solamente se produce el latirismo en el 36 % de los sujetos sometidos a la misma dieta.

(7) Sólo se conoce el latirismo de los equinos, como producción fuera de hombre, de la enfermedad por las almortas, pero existen otros cuadros simi lares producidos en otros animales por la ingestión de otras semillas.

De las conclusiones resalta más claramente la idea deficitaria que la tó xica y creemos firmemente que es este también el orden de importancia de los factores. Cuatro de las conclusiones (1, 2, 3, 5) señalan una dirección carencial. La cuarta no se opone, porque no es suficientemente terminante, y la sexta, por no hacer relación a ninguna de las dos cuestiones. En cuanto a la séptima, al mismo tiempo que quita especificidad al posible tóxico, hace pensar en carencias del mismo tipo de substancias fundamentales.

Dejando aparte las posibles deficiencias vitamínicas que consideraremos de pasada más adelante, resalta de la consideración de los cuadros I y III el déficit más o menos marcado de las proteínas de la almorta (y por consecuencia de la ración del latírico) en ciertos aminoácidos esenciales. Las necesidades de isoleucina están mal determinadas y es posible que sea suficiente la cantidad contenida en la almorta. En lisina la deficiencia es bastante notable, pero los trastornos ocasionados por esta carencia se presentan a un nivel más bajo de contenido y es además un típico aminoácido indispensable para el crecimento, cuya importancia, por tanto, es pequeña en animales ya desarrollados. No sucede lo mismo con la metionina. En primer lugar, la deficiencia es muy acusada y se agrava además por la mala utilización intestinal de los aminoácidos sulfurados procedentes de las leguminosas. En relación con ello, hay que recordar que tanto en la soja como en la almorta, el olor a sopa que se desprende en la cochura es atribuído al tioeter volátil:

$CH_3—S—CH_2—CH_2—CH_2—OH$ procedente de descomposición de metionina.

Es cada vez mayor la significación metabólica concedida a la metionina. Considerando simplemente su papel protector del hígado frente a las intoxicaciones, destaca la importancia de su déficit en la alimentación latírica, a poco que se admite la presencia de un agente tóxico en ella.

Cuadro I

(Resumen de los resultados)

AMINOACIDOS	Caseína %	Prótidos totales de la almorta %	Globulinas de la almorta %
Histidina	2,8	4,1	—
Arginina	5,4	3,2	—
Lisina	6,8	1,6	—
Fenilalanina	4,2	7,9	6,8
Tirosina	6,1	6,0	5,8
Triptófano	1,3	1,0	0,9
Metionina	2,4	0,6	—
Cistina (y cisteína)	0,5	1,0	—
Valina	6,8	6,2	—
Leucina	7,5	7,1	—
Isoleucina	3,9	1,9	—
Treonina	3,7	3,3	—
Serina	5,8	4,2	—
Prolina	7,4	5,8	—

Cuadro II

AMINOACIDOS ESENCIALES	Gelatina %	Zeína %	Proteínas musculares animales %
Histidina	1,0	0,9	2,1
Arginina	7,9	1,6	7,2
Lisina	4,5	0,0	6,6
Fenilalanina	2,1	6,4	4,5
Triptófano	0,1	0,1	1,2
Metionina	1,1	2,4	3,3
Cistina (y cisteína)	0,2	0,8	1,0
Valina	2,1	2,1	3,4
Leucina	3,7	23,3	12,1
Isoleucina	1,1	4,2	3,4
Treonina	1,5	2,4	5,3

CUADRO III

AMINOACIDOS ESENCIALES	Necesidades diarias — Gramos	Proporción en la dieta normal (*) — Gramos	Proporción en una dieta latírica (**) — Gramos
Histidina	1,8- 2,4	1,99	3,9
Arginina	1,2- 3,5	4,74	3,4
Lisina	4,6- 5,2	5,16	2,0
Fenilalanina	4,2- 4,4	4,71	7,4
Triptófano	0,9- 1,2	1,12	1,1
Metionina	2,8- 3,0	2,93	0,98
Cistina (y cisteína)	1,0- 1,4	1,18	1,5
Valina	3,5- 4,2	3,9	6,0
Leucina	8,5-10,5	12,6	8,9
Isoleucina	3,0- 3,8	3,67	2,2
Treonina	3,3- 3,6	3,63	3,2

La carestía orgánica en metionina debilitaría la defensa orgánica ante el factor intoxicante, quizá de poca importancia en circunstancias diferentes.

Ortiz de Landázuri (11), al estudiar los factores desencadenantes y productores del latirismo, señala que «El conocimiento de factores protectores frente a dietas vegetales unilaterales es muy antiguo y su aplicación se remonta a los pueblos más primitivos. Ejemplos de ello se conocen en las islas del Pacífico, donde con frecuencia la alimentación es muy monótona y a base de semillas leguminosas, y en estos pueblos, como refiere Veen, los indígenas de Java, Hawai e Indochina suplementan su habitual alimento con preparados suplettorios que llevan nombres ya tradicionales. El Nuoc Man, que utilizan los indígenas, es un producto líquido obtenido por destrucción de ciertas bacterias del pescado en salazón, en cuya composición, según los estudios del mismo autor, *entran muchos radicales metilo.*

Es obvio destacar que es precisamente en el hecho de ser el agente metilante intraorgánico donde reside la mayor importancia metabólica de la metionina.

Substancias de tanta importancia como la colina y la creatina están supeditadas en su síntesis por el organismo a la metionina, la cual les ha de proporcionar los necesarios grupos metilo lábiles.

La formación, consumo y subsiguiente excreción de creatina es tanto mayor cuanto más alta sea la actividad muscular, y es completamente imprescindible. De concurrir estas circunstancias, el consumo y por ende la necesidad de metionina aumenta, ya que en todo caso, la disponible se usa preferentemente para

(*) Con 89 grs. de proteínas. Cifras calculadas sobre la base del consumo en una ciudad (de Block).

(**) Con 110 grs. de proteínas. De ellas, 75 correspondientes a 300 grs. de almortas y 30 a 250 grs. de pan.

formación de creatina (12), con prioridad sobre cualquier otro empleo. En secuencia, aumentan las posibilidades de intoxicación en los sujetos de buen arrollo muscular y gran actividad, características que suelen concurrir en latíricos.

Por otra parte, de algunos de los trastornos musculares pudiera ser directa- nte responsable el obstáculo en la síntesis de creatina. Actualmente se acepta a metionina como un factor en la distrofia muscular.

En relación con ello hay que señalar la creatinuria experimental acompañada adelgazamiento ,que ha sido hallada en conejos alimentados exclusivamente almortas (13) durante los primeros días, y su coincidencia con síntomas nticos en dietas especialmente preparadas deficientes en metionina (12).

En cuanto a la colina, su síntesis intraorgánica (aparece la ingerida en la nentación) está igualmente condicionada por las posibilidades de metilación. la ación lipotrópica sobre el hígado, colina y metionina actúan paralela- nte, y también en otros aspectos se suplementan. La importancia de la coli- y la acetilcolina en la conducción del impulso nervioso, hace más signifi- livas estas correlaciones.

La protección que frente al latirismo confieren las proteínas de origen ani- l, bastaría a justificarla su alto contenido en metionina (y lisina) del que de verse un ejemplo en la tabla II. La escasa mejoría ya implantada, se ex- caría, aparte de la probable irreversibilidad de sus lesiones nerviosas, por el ho experimental citado por Edsall y Anson (14) de la pérdida transitoria de capacidad para absorber metionina, que se implanta en ocasiones por largos íodos de tiempo, como secuela de una dieta, deficiente, previa. En estas con- iones, la eliminación de metionina por la orina, subsiguiente a su adminis- ción, ha sido propuesta como criterio de deficiencia, más eficaz que el simple lance nitrogenado.

La alopecia experimental que presentan las ratas alimentadas con harina almortas (14) se halla también condicionada por la escasez de aminoácidos furados. Spitzer y Phillips (15) en un caso similar (dieta con 34 % de harina soja como único aporte proteico) hallan que la caída de pelo característica, puede ser prevenida con suplementación de inosita o biotina (mejor am- s, ya que actúan sinérgicamente), no se desarrolla si las raciones contienen yor cantidad de cistina o metionina.

Otras observaciones experimentales del trabajo citado (14) permiten una erpretación diferente de la que se les da en él. Que la caseína corrija los de- tos de la dieta de almortas no requiere explicación, es suficiente examinar composición. En cuanto a la mejora en el crecimiento observada al adicionar atina (obtenida en el laboratorio) a la dieta, puede justificarse por su conte- lo bastante elevado en lisina (cuadro II) y el aporte no despreciable de me- nina fácilmente asimilable. A pesar de ello, las ratas no crecen lo que con régimen normal.

También es explicable en función de la importancia de la metionina, la no ncidencia individual de los casos de pelagra con los de latirismo en zonas de se dan ambos. Si bien las proteínas del maíz son muy incompletas y de í su papel en la patogenia de la pelagra, su contenido en metionina es bas- te elevado (cuadro II) y desde este punto de vista el haber padecido pelagra tiene porqué predisponer para el latirismo. Son aleccionadoras en relación con

éste, ciertas observaciones realizadas en el estudio de la pelagra; cuando se conoció como enfermedad originada por la carencia de ácido nicotínico (vitamina p. p., preventiva pelagra) se observó que su aparición era acelerada por ingestión de maíz a dosis masivas, aun cuando la dieta fuera suplement con ácido nicotínico.

Wolley supuso que ello se debía a la presencia en el maíz de una antivmina de estructura química análoga al ácido nicotínico, al que sustituiría los sistemas enzimáticos que rige biológicamente, produciendo deficiencia niacina. Fué identificada la antivitamina como un derivado piridínico y Vigneaud demostró que perdía su acción por *metilación*. Es decir, que la dciencia de grupos metilo lábiles pueden dar lugar por deficiente destoxicación la antivitamina nicotínica contenida en el maíz, a la aparición del síndrocarencial característico de la pelagra, aunque se ingiera suficiente niacina. Ficiencias en niacina y, en consecuencia, pelagra, pueden presentarse tambi con dietas pobres de triptófano. En este tipo de dieta ha demostrado Brigs que aumentan mucho subsidiariamente las necesidades de ácido nicotíni Probablemente, el organismo tiene capacidad para transformar uno en ot

Otro tipo de pelagra experimental ha sido descrita recientemente por Raka (17). Se produce en experiencias con perros, por adición a la dieta norm de 400 a 500 mgr. de adenina. Demuestran con ello una relación directa ent el metabolismo purínico y las avitaminosis, funcionando la adenina como an vitamina.

Esta gran cantidad de correlaciones en la pelagra hace sugestiva la cons deración de los posibles paralelos en el caso del latirismo.

En primer lugar, no se puede desechar a la ligera la intercurrencia de u déficit de aneurina. Si bien las valoraciones acusan su presencia en la almort y en cantidad sólo muy poco inferior a la necesaria en el régimen del latíric hay que considerar, por una parte, que las necesidades aumentan con la pr porción de hidratos de carbono que se consumen, bastante alta en el latirism y por otra la posibilidad de intercurrencia de alguna antivitamina del tipo, p ejemplo: de la que se encuentra en la carpa y que por destrucción de la vit mina B_1 origina avitaminosis en los animales (zorros) que se alimentan con ell Caso similar al que se da en la avidina, de naturaleza proteica, contenida e la albúmina de huevo y antagónica de la biotina. La antivitamina estaría r forzada por la dificultad de su neutralización por metilación, a causa de la e casez de metionina.

Entra después en consideración el valor nutritivo de la fracción proteic En general, las proteínas de legumbres son de nivel bastante bajo, acentuad mente en el caso de la almorta, más pobre aún que el cacahuet, al que s considera el más deficiente. En comparación con el maíz, es mayor la riquez en lisina y triptófano (pero son, en cambio, más deficientes en metionina), am noácidos tan necesarios como aquéllos. Rusell (18) ha estudiado recientement el efecto de la suplementación con 0,1 % de metionina, a dietas a base de leg minosas (garbanzos, alubias, soja y guisantes) y encuentra en todos los cas dos consecuencias muy interesantes desde nuestro punto de vista: una inm diata respuesta de crecimiento y una notoria mejoría en la digestibilidad d las proteínas. En esta línea habría, probablemente, que colocar la observació

Jiménez Díaz y sus col. (19) sobre un resultado idéntico en el caso de la orta, cuando el régimen se mejora, añadiendo extracto de hígado.

Según experiencias de Salmon (20), en igualdad de circunstancias la defi-ncia en metionina es, entre todas las de aminoácidos, la que primero se pre-nta (a no ser que se suplemente con colina) y se agrava si se añade cistina, ina o grasa. Es más efectiva la suplementación con metionina libre que mbinada, aun tratándose de proteínas de origen animal.

Berg y sus col. (21) describen trastornos fáciles de controlar en ratas someti-a dietas deficientes en metionina. Son característicos y utilizables como sto». Consisten en un desarrollo de la vascularización de la córnea, que se nota mero en el tejido subepitelial, apareciendo cuando se acentúa, venillas en las ciones gruesas. Describen también cambios degenerativos en las células teliales de la córnea.

En resumen, creemos evidente la importancia del déficit de metionina en almorta, causa primordial de lo bajo del valor biológico de sus proteínas, que no se corrige (cuadro III) en un régimen de latírico, calculado a base 2.800 calorías y compuesto de pan, almortas, patatas, aceite y fruta.

No es posible señalar, si existe, cuál es la substancia tóxica que desempeña papel en la etiología del latirismo. La acción de cierto componente de la cción lipídica a que parece inclinarse Jiménez Díaz, la presencia de deter-nadas semillas de aminoácidos con selenio, defendida por O. Fernández (22), étera, son hipótesis sin confirmación experimental que, aun cuando llegasen ser demostradas, no son incompatibles con la deficiencia probada de metio-na ni con la posible hipovitaminosis B_1.

CONCLUSIONES GENERALES

1.ª Se valoran por primera vez individualmente, los amino-idos esenciales que constituyen las proteínas de la almorta (*La-thyrus sativus*).

2.ª De las cifras obtenidas se deduce deficiencia, poco marca-en isoleucina, sensible en lisina, y muy acusada en metionina, como un bajo valor biológico para las proteínas estudiadas.

3.ª De estas deficiencias, la que se mantiene más acusada en alimentación habitual del latírico, es la de metionina.

4.ª Se resalta el papel que puede desempeñar en la etiología l latirismo, el indicado déficit en metionina, en relación con una sible acción tóxica, o con una hipovitaminosis B_1 colateral.

5.ª Son considerados y justificados desde este punto de vista, s resultados obtenidos sobre animales de laboratorio, en la expe-mentación con dietas de almortas más o menos suplementadas.

Madrid. Sección de Bioquímica del Instituto Español de Fisiología y Bioquímica.

BIBLIOGRAFIA

(1) SANTOS RUIZ, A. VILLAR PALASI, V. y C. ARCHILLA GUZMÁN: Esta Revista. Serie B. XLIV, 651, 1948.
(2) VILLAR PALASI, V. SANTOS RUIZ, A. y F. SANZ DOMÍNGUEZ: Esta Revista. Serie B. XLIV, 1948.
(3) BLOCK, R. J. y col.: *Proc. Soc Exp. Biol. Med.*, **45**, 289 (1940).
(4) FROMAGEOT, C. y P. HEITZ: *Enzymol.*, **6**, 258 (1939).
(5) FABINYY, R.: *Chem. Ztbl.*, (2), 301 (1900).
(6) COOK, C. A. y A. H. SMITH: *J. Biol. Chem.*, **85**, 251 (1929-30).
(7) SHINN, L. A. y B. H. NICOLET: *J. Biol. Chem.*, **138**, 91 (1941).
(8) PETERS, J. B. y D. D. VAN SLYKE: *Quantitative Clinical Chemistry*, II. Baltimore, U. S. A., 1932.
(9) MILLER, E. J.: *Biochem. J.*, **30**, 273 (1936).
(10) JIMÉNEZ DÍAZ, C., ORTIZ DE LANDAZURI y E. RODA: *Rev. Clín. Esp.*, **8**, 154 (1943).
(11) ORTIZ DE LANDAZURI, E.: *Rev. Clín. Esp.*, **14**, 76 (1944).
(12) TIDWELL, H. C.: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **63**, 13 (1946).
(13) JIMÉNEZ DÍAZ, C. y F. VIVANCO: *Rev. Clín. Esp.*, **5**, 234 (1942).
(14) JIMÉNEZ DÍAZ, C. y F. VIVANCO: *Rev. Clín. Esp.*, **5**, 310 (1942).
(15) SPITZER, R. B. y P. H. PHILLIPS: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **63**, 10 (1946).
(16) BRIGS, G. M. y col.: *J. Biol Chem.*, **165**, 739 (1946).
(17) RASKA, S. B.: *Science*, **105**, 126 (1947).
(18) RUSSELL, W. C. y col.: *J. Nutrition*, **33**, 313 (1946).
(19) JIMÉNEZ DÍAZ, C. y J. M. ROMEO: *Rev. Clín. Esp.* **8**, 244 (1943).
(20) SALMON, W. D.: *J. Nutrition*, **33**, 271 (1947).
(21) BERG, J. L. y col.: *J. Nutrition*, **33**, 271 (1947).
(22) O. FERNÁNDEZ, GARCÍA MIRASIERRA y R. BUSTOS: *Farm. Nueva*, **11**, 107, 1947.

BIBLIOGRAFIA

ÍMICA INORGÁNICA, por el *P. Juan Galmés, S. J.*, 920 págs., 259 figs., 2 lá-minas a varias tintas y 75 tablas. Salvat, Editores, S. A., Barcelona-Buenos Aires, 1946. Encuadernación en tela, 250 ptas.

El autor, con una competencia y experiencia, fruto de una labor ininterrum-a de veinte años en la cátedra de esta disciplina en el Instituto Químico de -riá-Barcelona, ha dado a la luz la presente obra, en la cual destacan inme-tamente su redacción, cuidada hasta el más mínimo detalle, y la fluidez y fección de su castellano. La exposición es clara y metódica; con abundante mulación y numerosas etimologías griegas al pie de página.

Cuando se hace necesaria o conveniente la introducción en el vocabulario nico de una palabra que denote lo esencial y característico de un fenómeno, suele acudir al griego; pero no es tarea fácil, a no ser que se posea, como el Galmés, un perfecto conocimiento de la lexicología del idioma. Así, al expo-el nuevo concepto de ácido y base, según la teoría de Brönsted, demuestra impropio del adjetivo *protolítico* para designar a las sustancias que sumi-tran o sueltan protones, ya que el citado vocablo significa realmente: *pri-ro en ser soltado;* y propone sea sustituído por *protonolítico: que suelta pro-es.* Y en lugar de *protólito, protonoliterio* (desprendedor de protones) y su relativo *protonolepta* (el que toma protones). Y, para sustituir la palabra tólisis, que sólo implica la liberación de protones, propone el término *proto-laxis,* el cual expresa la totalidad de la reacción: *transmutación de protones.*

«Por no reputar adecuado ni didáctico en una carrera superior el método, e pone en manos de escolares el manejo de sustancias (en los ejercicios de oratorio), cuyas propiedades desconocen, como la relación que guardan con demás elementos», expone, después de los halógenos, los metales alcalinos, ue con los metaloides del grupo VI, los metales del grupo II, etc. E inter-a la Físicoquímica con la Descriptiva.

En el modo de escribir las fórmulas químicas sigue las reglas establecidas la *Comisión de Reforma* y publicadas en 1940 por *Unión Internacional de Química,* esto es, que la escritura de las mismas se acomode al «genio de la gua»: se adapte a la enunciación en el lenguaje ordinario de cada país. En lenguas latinas, pues, se escribe Cl_2Ni el *cloruro de níquel,* así como en las onas se escribe $NiCl_2$ el *nickel chloride* y *Nickelchlorür,* respectivamente. ne en cuenta, además, la unión de los átomos, *e. gr.:* el *hidróxido sódico,* ONa, en lugar de OHNa. Y, para ser consecuente, aunque ello sea contrario a manera como se han venido escribiendo, el *agua,* OH_2; y el *anhídrido car-nico* (dióxido de carbono) O_2C.

Por fin, felicitamos a Salvat Editores, S. A., por el esmero puesto en la edi-n de la obra, que presenta una impresión clara y elegante, con unos graba-s excelentes, muy buen papel y buena encuadernación.

D. G. M.

EL UNIVERSO Y EL ÁTOMO, por *Emilio Moreno Alcañiz*. Catedrático del Instituto Goya, de Zaragoza. 223 págs., 17 fotografías y 6 figs. Ediciones Eyda. Madrid, 1948. 23 ptas.

La divulgación de los conocimientos actuales sobre el átomo, tema de vivísima actualidad, ha motivado la aparición, en estos últimos años, de una numerosa bibliografía, ora de autores españoles, ora de extranjeros, vertida al castellano.

El autor, ilustre Catedrático, ha logrado plenamente su propósito con una originalidad y maestría, que distinguen esta obrita entre las semejantes publicadas por otros autores.

Después de un estudio del Universo (Astrología, Astronomía, Cosmogonía, ...), que anonada por su grandiosidad y eleva nuestros pensamientos hacia el Supremo Hacedor, pasa el autor al mundo del átomo, infinitamente pequeño, pero no menos maravilloso. Y quedan, perfectamente explicados: la constitución atómica, energía intrínseca de los átomos, radiactividad y desintegración atómica, el fundamento de la *bomba atómica* o, con más propiedad, *bomba nuclear*, y de otras aplicaciones. Finalmente, establece las «analogías y diferencias que existen entre cosas tan dispares, en apariencia, pero tan semejantes, en realidad».

Ediciones Eyda ha contribuído también, con una impresión cuidada, a que el lector siga su lectura con creciente interés.

D. G. M

MEDIDA DE CONDUCTIVIDADES MEDIANTE UN IMPULSO DE TENSION UTILIZANDO UN «OJO MAGICO» COMO APARATO DE CERO, *por* L. Brú, M. Pérez Rodríguez y V. Cortés.

En un trabajo anterior publicado recientemente en estos Anales (1), comprobamos que la resistencia de un electrólito no se altera cuando se somete, o a un impulso de tensión, o a una serie sucesiva de ellos. Las medidas se realizaron con un puente de Wheatstone, empleando como aparato de cero un oscilógrafo de rayos catódicos.

También señalábamos la posibilidad de sustituir el oscilógrafo por un tubo de rayos electrónicos (ojo mágico), con lo que podría construirse un aparato, muy económico y cómodo, para medir resistencias de electrólitos por el método del impulso de tensión.

En este trabajo presentamos el esquema de un aparato de este tipo, indicando su manejo y resultados obtenidos con el mismo. Su sensibilidad es suficiente para la mayoría de las medidas de conductividades que se realizan normalmente en un laboratorio.

Actualmente, y como continuación de este trabajo, tratamos de conseguir un aparato para medir conductividades por el método del impulso con una mayor sensibilidad.

Aparato

Consta de tres partes. La primera, destinada a la producción del impulso, está integrada por una batería, un condensador y un interruptor dipolar.

La segunda está formada por una caja de resistencias, aprovechada para funcionar como puente de Wheatstone, y una vasija de conductividades, en forma de H, con electrodos de platino platinados de 12 cm.² de superficie.

Por último, la tercera parte, que funciona como aparato de cero, constituye una válvula amplificadora tipo 6J7 y un tubo de rayos electrónicos Philips EM4.

(1) L. Brú, M. Pérez Rodríguez y V. Cortés: Estos Anales, B 1, 5 (1948).

En la figura 1 se reproduce el esquema completo del aparato indicando los valores de las capacidades, resistencias y tensiones empleadas.

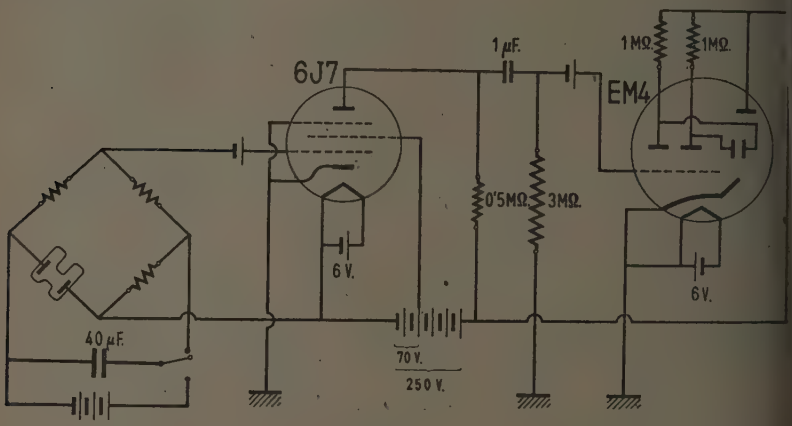


Fig. 1

Manejo del aparato

Una vez dispuestas las válvulas electrónicas en condiciones de funcionamiento, se coloca en la correspondiente rama del puente una resistencia variable de gran valor (superior a la que se quiere medir). Se comunica el impulso de tensión, descargando el condensador sobre el puente mediante el interruptor dipolar, y se observa en qué sentido se mueve el haz luminoso del tubo de rayos electrónicos, es decir, si aquél se abre o se cierra.

En nuestro aparato, y por conveniencias de sensibilidad, dispusimos las cosas de manera que el guiño del ojo mágico se realizara cerrándose el haz electrónico. Se actúa entonces sobre la resistencia variable, disminuyéndola paulatinamente. Se toma como valor de la resistencia la mayor para la que el ojo deja de cerrar.

Conviene usar, al principio, tensiones pequeñas para cargar el condensador, con el fin de evitar tensiones excesivas sobre el aparato de cero. Después, y para aumentar la sensibilidad, se pueden utilizar tensiones altas. Nosotros hemos llegado hasta 100 voltios.

Es conveniente hacer la medida comunicando impulsos en ambos sentidos para comprobar que el resultado es independiente del mis-

, lo que prueba que no existe disimetría en el puente por efectos
capacidades.

Sensibilidad del aparato

La sensibilidad del aparato la hemos determinado midiendo
resistencia no electrolítica, del orden del millar de ohmios,
provista de autoinducción. La apreciación del aparato era del
en de 0,2 ohmios. Las medidas se repetían a continuación uti-
ndo el clásico método del puente de Wheatstone y empleando
galvanómetro como aparato de cero. Los resultados dentro del
en de apreciación de nuestro aparato fueron siempre concor-
tes.

Empleo del aparato en medidas de conductividades de electrólitos. Comprobación. Sensibilidad y error

A fin de comprobar la exactitud del aparato en medida de con-
tividades de electrólitos, hemos determinado la constante de la
ija, empleando los resultados obtenidos por Jones y Bradshaw (2)
la medida de conductividades de soluciones de cloruro potásico.
Aunque la constante del vaso varía con la temperatura, según
ey $K_t = K_0(1 - \alpha t)$, dada la pequeñez del coeficiente ($\alpha = 9.10^{-6}$).
variaciones que experimenta dentro del intervalo de tempera-
ás a que trabajamos caen dentro del error de las medidas.

En las medidas de resistencias de electrólitos se pierde sensi-
idad por la perturbación que supone la polarización, lo que hace
e el punto final no se aprecie con tanta claridad como en las
didas de resistencias de conductores de primera clase. En re-
tencias del orden del millar de ohmios se aprecia, con facilidad,
ohmio.

Hemos medido con la misma vasija, descrita con anterioridad,
resistencia de una solución 0,01 demal de ClK a las temperatu-
de 0°, 18° y 25° C. Estas temperaturas se midieron con un ter-
metro contrastado, pudiendo hacerse la lectura con un error
0,05°.

---

(2) Jones y Bradshaw: *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1.780 (1933).

La caja de resistencias empleada fué calibrada con una colección de resistencias patrones de la casa Siemens.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Temperaturas	0°	18°	25°	°C.
Resistencias	3622	2296	1988	Ω

Una vez sumada la conductividad del agua a los números dados porn Jones y Bradshaw (2) para la conductividad del ClK a esas temperaturas, resultan los siguientes valores para la conductividad de las soluciones empleadas por nosotros:

Temperaturas	0°	18°	25°	°C.
Conductividades	0,7741	1,221	1,409	$\Omega^{-1} . 10^{-3}$

Y, por tanto, la constante de la vasija es:

Temperaturas...	0°	18°	25°	°C.
Constante de la vasija	2804	2804	2803	$\Omega^{-1} . 10^{-6}$

Estos resultados demuestran que la constante de la vasija permanece invariable, dentro del error que hemos previsto con nuestro aparato.

Conclusiones

Hemos construído un aparato para medir conductividades por el método de impulso de tensión, que permite obtener valores de resistencias con un error menor de 0,1 %, siempre que se empleen vasijas de conductividades adecuadas. Tiene la ventaja sobre el de Kolrausch, de ser su montaje más económico y sencillo y con una aproximación en las medidas que es suficiente para la mayoría de las medidas de conductividades que se realizan en los laboratorios.

Abril, 1948.

Laboratorio de Física de la Universidad de Sevilla.
Instituto "Gregorio Rocasolano" del
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

SOBRE LA HIPOTESIS DE LOS 96 ELEMENTOS. — I. NUEVA TEORIA DEL NUCLEO ATOMICO, *por* M. MASRIERA.

SUMMARY

In the following paper the author gives an up-to-date account of the theory established in 1943, according to which, and as far as the nuclear charge is concerned, the atomic nucleous must be considered as an elementary particle. Following this assumption, and bearing in mind that according Eddington's theory the number of simple wave equations is 96, the author establishes that this must precisely be the number of possible chemical elements (that is, the number of possible nuclear charges). This new unitary idea of the nucleous is compared with the currently accepted nucleonic theory in the following paragraphs.

1. *Unitary theory* (T. U.). Is shown to be a developement arising from Eddington's theory.

2. *Nucleonic theory* (T. N.). Its weak points, and those which are incompatible with the T. U. are resumed.

3. *New elements.* Recent investigations appear to be in complete agreement with the T. U. as no elements of $Z > 96$ have been obtained.

4. *Periodic system.* The more recent seting of the new elements in the lantanic series, as well as the old setting in the Eka-Pt family show no incompatibility with either theory.

5. *Radioactivity and nuclear reactions.* Their possible interpretation according the T. U. show that the complexyty of the T. N. is quite innecessary.

6. *Mass defect and activation energy.* Are better interpreted by the T. U.

7. *Nuclear isomery.* This presents the greatest difficulty for the T. U., which can only be surmounted if experimental results disprove ist existente (as it has already happened with some presumed instances of isomery), or admiting the possibility of the existence of some metastable states of excited nuclei, an assumption which does not easily agree with the T. U.

8. *Nuclear spin.* Better interpreted by the T. U.

9. *Quadripolar moment.* Interpretation by the T. U. is difficult: on the other hand its theoretical and experimental bases are very weak.

10. *Orto and para states.* The fact that they only appear in H_2, He (and some diatomic molecules), and not in nucleons of the nucleus, affords indirect evidence for the T. U.

11. *X-ray spectra.* Fisher and Flint claim that the relativistic conception of the K electrons leads to a limit $Z_{max.} = 96$. The argument might be redundant with the author's.

12. *Elementary particles.* The fact that an ever increasing number of them becomes known (heavy mesons, polielectrons, etc.) supports the T. U.'s assumption that nuclei should also be considered as elementary particles.

We can then state the following general law:

«*Elementary particles* (*including nuclei and emitted or absorbed photons*) *can be transformed into one another, the energy* (*as such or as its relativistic equivalent mass*), *the charge and the momentum or spin remaining constant.*»

The author concludes from these results that the T. U. is for the time being a better working hypothesis than the T. N., and consequently should be developed and considered in all and every problems of nuclear physics.

Introducción

En 1943 concebí la hipótesis de que los núcleos atómicos pue den ser considerados, por lo que se refiere a su carga, como par tículas elementales en el sentido que Eddington da a esta expre sión en su teoría sobre las constantes de la naturaleza, y que, po tanto, el número de elementos químicos, es decir, el de cargas nu cleares posibles, tiene que ser 96, por ser éste el número de ecua ciones de onda simple que rigen a las partículas elementales. Esta idea fué esbozada en el prólogo de mi traducción española de «New Pathways in Science», de Eddington (1). En 1945 fué objeto de un primer trabajo publicado en las Memorias de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona (2) y referido en varios lugares (3).

Desde entonces, la física nuclear ha conseguido avances consi derables, sobre todo en el terreno experimental, donde quizá to davía no se han hecho públicos todos los resultados, por la natural reserva que en materia de energía atómica se impone. Por otro lado, he ido confirmando mi hipótesis en el terreno teórico. Todo ello hace que se imponga una reconsideración de la misma a base del estado actual de nuestros conocimientos, a lo que aspiro en este trabajo, que si bien puede parecer prematuro, pues en el terreno experimental (donde no hay que olvidar que trabajan febrilmente los mejores físicos del mundo) se siguen aportando datos cada día, y en el teórico, lejos de haber completado mi teoría, no he hecho más que esbozar su principio; el interés y la trascendencia de los resultados—aunque no sean más que provisionales—es tan grande, que justifica, e incluso impone, su publicación, aunque no tengan un carácter definitivo.

El dominio de aplicación de estos nuevos conceptos es tan vasto que casi tendríamos, para ser completos, que reexaminar a través de ellos toda la física nuclear, tarea que sobrepasaría los límites de este trabajo, por lo que nos limitaremos a aquellos dominios en que se entrevé una posible confirmación o contradicción de mi nuevo

(1) Sir A. S. Eddington: *New Pathways in Science*. Prólogo, traducción española y notas de adaptación 1945 de M. Masriera.

(2) M. Masriera: Mem. R. Acad. Ciencias y Artes Barcelona, 28, 3-9, 143-9 (1946). («Hipótesis sobre el número de elementos».)

(3) M. Masriera: *Chem. Abs.*, 41, 2.618 (1947); *Phys. Rev.*, 71, 458 (1947); *Ibérica*, 84, 3-8 (1946); *et aliunde*.

unto de vista, confesando que he buscado más la segunda que la rimera, pues lejos de intentar un proselitismo (que en el terreno ientífico no cabe), me interesa que el lector pueda formarse un uicio imparcial a base de los hechos. Y si éste concuerda con el río—según el cual mi teoría se ha ido confirmando durante estos ltimos años—, tanto mejor. Pero en todo caso agradeceré la apor-ción de cualquier comentario o dato en el sentido que sea.

Como se ve, mi hipótesis consiste fundamentalmente en una oría sobre la constitución del núcleo atómico, que si algo tiene extraordinario es su simplicidad, ya que contra todas las con-nciones corrientes hoy en día, propongo que se considere al nú-eo, por lo menos por lo que a su carga se refiere, como una par-ícula elemental, esto es, *sin estructura*. Llamaré a esta teoría: oría unitaria del núcleo (que abreviaré: T. U.), para distinguirla e la teoría corriente, que llamaré: teoría nucleónica (que abre-aré: T. N.). El hecho de que de mi teoría se deduzca que el sis-ma periódico debe terminarse en el número de orden 96, en rea-idad no es más que una consecuencia, que por más interesante que ea no debe hacernos perder de vista el concepto del núcleo en que stá basada. Quizá en mis primeros trabajos di una importancia ex-esiva a esta limitación resultante del número de elementos, en de-rimento del concepto fundamental que le servía de base.

Aunque este nuevo concepto del núcleo esté inspirado en las teo-as de Eddington, hay que tener en cuenta que en ellas el ilustre sico inglés no se refirió casi nunca a él, y que, al contrario, hizo onstar que en sus teorías no se abarcaba el problema de la consti-ución nuclear, aunque preveía la posibilidad de que un día pudie-en extenderse a ella. Es más, en su obra fundamental prevé (quizá on genial intuición) que si un cambio puede esperarse en el sis-ema de las leyes de la Física, debe provenir de alguna sorpresa ue nos depare la teoría del núcleo. No es, pues, osado suponer que, i la muerte no nos hubiese arrebatado a Eddington en 1944, su enio hubiera abordado estas cuestiones, como era su intención ha-erlo. Sin embargo, puede afirmarse que no llegó a escribir nada . fondo sobre este tema, pues en sus papeles de trabajo, cuidado-amente revisados por N. S. Slater y G. L. Clark, y publicados n su obra póstuma por E. T. Whittaker, no se encuentra nada obre este tema.

Con posterioridad a mi primera nota y hasta la muerte de Ed-

dington, han aparecido diferentes trabajos de él, que se encuentran recopilados en su obra póstuma citada: «Fundamental Theory» (Cambridge, 1946). Los trabajos anteriores, en su aspecto físico-matemático, están recopilados en su obra «Relativity Theory of Protons and Electrons» (Cambridge, 1936). Ambas obras (a las que nos referimos con las abreviaturas F. T. y R. T.) son difíciles de encontrar, no sólo en España, sino fuera de ella, por estar agotadas y no haberse reimpreso todavía. En el aspecto filosófico y de vulgarización, Eddington hace a menudo referencia a sus otras obras «The Nature of Physical World», «New Pathways in Science» y «The Philosophy of Physical Science», mucho más conocidas.

Nuestra admiración por el gran astrofísico no nos debe hacer ocultar el hecho de que la labor eddingtoniana de los últimos años haya tenido poca repercusión. Fué casi exclusivamente dedicada a la sistematización de las constantes de la Naturaleza, y es hoy día, en general, poco tenida en cuenta (e incluso en Inglaterra), a veces severa e injustamente criticada (1). A pesar de ello, creo que contiene el germen de grandes avances en la Física y que un día será justamente revalorizada. Tal vez la aplicación que yo le he dado al núcleo atómico no sea más que una muestra de las muchas consecuencias que pueden sacarse de una concepción tan vasta de la Física teórica.

Por lo demás, aunque, como se ve, no claudico en mi entusiasmo por las teorías eddingtonianas, es justo indicar como constatación que la T. U. que propongo, no sólo no está supeditada a ellas, sino que en cierto modo las contradice (2). Lo único que postula se indicará concretamente y podrá verse que no comporta la sujeción a las teorías de Eddington, ni a las de nadie. Creo que, al contrario, tiene cabida dentro de criterios científicos y filosóficos muy vastos.

Dividiré este trabajo en las siguientes partes:

1. Teoría unitaria del núcleo (T. U.).
2. Teoría nucleónica (T. N.).
3. Elementos nuevos.
4. Sistema periódico.

---

(1) Véase, p. ej., E. A. MILNE: *Nature*, 486 (1947).

(2) Tal sucede con el intento único de aplicación al núcleo atómico que EDDINGTON hace en *F. T.*, § 100-103.

5. Radioactividad y reacciones nucleares.
6. Defecto de masa y energía de activación.
7. Isomería nuclear.
8. Spin nuclear.
9. Momento cuadripolar.
10. Estados orto y para.
11. Espectros de rayos X.
12. Partículas elementales.

El lector no familiarizado con el Algebra simbólica puede prescindir de 1, y seguir el resto reteniendo de la hipótesis unitaria del núcleo tan sólo su mero anunciado.

1. - *Teoría unitaria del núcleo* (*T. U.*)

El nuevo concepto de núcleo atómico.—Cuando en 1943 estaba ocupado en la versión castellana de «Nuevos senderos de la Ciencia», de Eddington, llamó mi atención el que el número de ecuaciones de onda simples (96) no tuviese una interpretación física, como la tenía el número de ecuaciones de onda cuádruples, según Eddington equivalente al célebre número cósmico, o sea, el de protones y electrones del Universo (1). En aquel entonces el sistema periódico oficial terminaba en el uranio, y los trabajos citados acerca de algún presunto transuraniano, en medio de la desorientación bibliográfica consiguiente a la guerra, eran puestos en tela de juicio por los pocos que, públicamente al menos, se ocupaban de estas cuestiones (2). Sin embargo, se me ocurrió entonces la posibilidad de que 96 fuese el número total de elementos de la Naturaleza y que, por lo tanto, estas *entidades* de que habla Eddington, correspondientes a las ecua-

(1) Anotemos que en *F. T.*, EDDINGTON corrigió este número, $2.136.2^{255}$, dándole el valor definitivo: $\frac{1}{2} .136.2^{256}$ Ruego, por tanto, se corrijan en este sentido los datos dados por mí en el Prólogo de mi citada traducción. Concretamente, el número citado allí de protones y electrones del universo debería ser: 3.621.586.204.412.503.866.408.480.941.772.333.202.067.076.871.790.675.064.049.347 37.614.278.446.546.944. (Cálculo de MARÍA L. MASÓ.)

(2) El descubrimiento de la escisión del uranio, en 1938, fué un motivo más para hacer dudar de la existencia de los transuranianos. Me encontraba presamente en esta época en el Laboratorio de Física nuclear de JOLIOT, en París, cuando éste me comunicó dicho resultado. Sin embargo, no hay que olvidar que L. MEITNER, en 1940 (con O. R. FRISH, en *Nature*, 143, 239 (1940)), ya indicó que además de la escisión del uranio tenía lugar una reacción nuclear en la que, por lo menos, debía formarse un transuraniano. Era el momento crucial de estas investigaciones.

ciones de onda simples posibles, no fuesen otra cosa que los núcleos atómicos. Claro está que para ello había que admitir que los núcleos eran *partículas elementales,* lo que estaba en contradicción no sólo con la composición nucleónica generalmente admitida entonces, y todavía hoy, en los núcleos, sino con las propias teorías de Eddington, que consideraba como partículas elementales tan sólo a los protones y a los electrones. Hacía falta, por tanto, o renunciar a mi idea, o reconsiderar toda la física nuclear desde el nuevo punto de vista de que el núcleo fuese una partícula elemental. Después, aunque parezca extraño, no fué precisamente el hecho de que se hubiesen descubierto los 96 elementos que yo preveía y no más, lo que me llevó al convencimiento de la plausibilidad de mi hipótesis (1), sino esta reconsideración de la física nuclear a base de un núcleo como entidad simple. Dicho de otra manera, mi hipótesis se ha ido convirtiendo en una teoría del núcleo, que es la que me propongo estudiar, o, mejor dicho, iniciar aquí.

En efecto; una ojeada a la física nuclear basta para convencerse de que no hay ninguna evidencia de una eventual estructura del núcleo. Es verdad que se descompone dando partículas y que con ellas pueden componerse núcleos nuevos; pero ningún microscopio, por electrónico que sea, ha revelado, ni revelará, la estructura de un núcleo, como se revela la de una célula. Por otra parte, la teoría del electrón de Dirac, que coincide, por lo que a esto se refiere, con la de Eddington, es válida siempre que la longitud de ondas que intervienen sea mayor que el radio clásico del electrón. Pero este radio clásico, desvanecido ahora ya, era del mismo orden, 10^{-13} cm., que el de los núcleos.

Pero hay más que estas razones, meramente confirmatorias. Me refiero a motivos positivos de un orden conceptual muy profundo. Es el mismo Dirac quien dice que «*en una explicación clásica de la constitución de la materia, se podría suponer que estuviese formada por un gran número de pequeñas partes constituyentes, postulando leyes para el comportamiento de las mismas, de las que tendría que deducirse el comportamiento de la materia macroscópica. Sin embargo, esto no sería una explicación completa, puesto que no se habría abordado el problema de la estructura y la estabilidad de estas partes constituyentes. Para hacerlo sería necesario postular que, a*

(1) Buena prueba de ello es que al escribir mi primer trabajo desconocía el descubrimiento del americio y del curio, que tuve que indicar en una nota, cuando el trabajo ya estaba compuesto.

a vez, cada una de ellas estuviese constituída por otras partes más pequeñas, cuyo comportamiento habría que explicar. Es claro que el proceder no tendría fin, de modo que no podemos llegar por este camino a explicar la última estructura de la matèria» (1). Hace falta, pues, un límite, y hasta cierto punto nos está ya dado por la definición de la constante de Planck y el nuevo significado que ésta adquiere con el principio de incertitud de Heisenberg. Esta limitación en la *acción* tiene que tener su correspondencia en el mundo estático de las masas y las cargas eléctricas, con lo que la justa reclamación del límite de Dirac se habrá satisfecho. Desde este punto de vista, mi teoría no hace más que concretar este límite en el dominio nuclear.

La relatividad general ha postulado un radio del universo, es decir, un límite al macrocosmos. Ahora intentamos ponerlo al microcosmos. Hasta qué punto hace falta un criterio epistemológico para interpretar ambos, es una cuestión de orden filosófico que no nos incumbe tratar aquí. Pero nos interesa poner de manifiesto que en ambos casos nos encontramos ante el mismo dilema: o hay que escoger un espacio-tiempo complicado (y hace tiempo que la Matemática nos ha surtido, afortunadamente, de espacios abstractos (2) para elegir) y una Física, a pesar de la aparente complejidad matemática, conceptualmente sencilla, o hay que volver al espacio y tiempo clásicos, pero resignándose entonces a una Física inextricable. Admitiendo un espacio-tiempo curvo, la gravitación se convierte en una tautología, gracias al tensor de Riemann-Christoffel, y el campo electromagnético, aunque con más dificultades, pierde su misterio con la interpretación de Weyl (3). Esta misma simplicidad tendría que lograrse en el dominio microcósmico aceptando mi sugerencia sobre la naturaleza del núcleo. Claro está que ya sabemos cuál es el precio de esta simplicidad: la complejidad espacio-temporal. Sabemos que no podremos seguirla con la imaginación, ni casi con la intuición, pero, afortunadamente, la Matemática nos ha dado el arma preciosa del Algebra simbólica, que nos permitirá abordarla por el camino de la inducción.

---

(1) P. A. M. Dirac: «The principles of quantum mechanics», 3.ª ed. Oxford, 1947, pág. 3.

(2) Véase una buena introducción en J. L. Destouches, «Le role des espaces abstraits en physique nouvelle». París, 1935.

(3) Véase, p. ej., del mismo Eddington: «Space, Time and Gravitation». Cambridge, 1920; o, para datos más modernos, R. C. Tolman, «Relativity, Thermodynamics and Sosmology». Oxford, 1934.

Por esto, para empezar, siguiendo con ello el camino de Eddington, hemos de establecer una

Trama simbólica (1).—Supongamos una partícula que tiene, además de su energía y momento lineal, un momento angular intrínseco o spin. En las cuatro dimensiones, el momento lineal y la energía forman un cuatrivector p_1, p_2, p_3, p_4, y el momento angular un sexquivector p_{23}, p_{31}, p_{12}, p_{14}, p_{24}, p_{34}. El estado mecánico de la partícula queda así definido mediante una distribución de probabilidad de estas 10 variables. (En el caso de un cuerpo rígido, cuando p_1, p_2, p_3 son cero, las componentes p_{14}, p_{24}, p_{34} también son cero, lo que reduce el número de componentes independientes a 7.)

Por motivos de simetría cambiamos la notación p_1, p_2, p_3, p_4 en p_{15}, p_{25}, p_{35} y p_{45}. Y así expresaremos el vector completo (6+4) por

$$P = \Sigma\, E_{\mu\nu}\, p_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu = 1, 2, 3, 4, 5;\ \mu \neq \nu)$$

en que $E_{\mu\nu}$ son los *coeficientes simbólicos*, que son la base del análisis matemático que Eddington llama *cálculo tensorial ondulatorio*.

La serie completa de E consiste en 16 símbolos, pues a los 10 citados se les añaden 5, admitiendo un valor extra 0 para los sufijos, y se añade todavía el símbolo $E_{16} = \pm i$. Todos ellos son raíces cuadradas de —1, pero algunos pares de ellos conmutan y otros no, de acuerdo con las siguientes reglas:

$$\left.\begin{aligned} &E_{\mu\nu}\, E_{\mu\nu} = -1 \\ &E_{\mu\sigma}\, E_{\nu\sigma} = -E_{\nu\sigma}\, E_{\mu\sigma} = E_{\mu\nu} \\ &E_{\mu\nu}\, E_{\sigma\tau} = E_{\sigma\tau}\, E_{\mu\nu} = E_{16}\, E_{\lambda\rho} \end{aligned}\right\} \qquad [1]$$

en que μ, ν, σ, τ, λ, ρ es una permutación lineal de 0, 1, 2, 3, 4, 5. Esta tabla de multiplicación es auto-consistente. Se llama un *número* E a una función lineal de estos símbolos con coeficientes numéricos reales o complejos, de modo que su fórmula general será:

$$P = E_{16}\, p_{16} + \Sigma\, E_{\mu\nu}\, p_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu = 0, 1, 2, 3, 4, 5;\ \mu \neq \nu)$$

(1) Entresacamos de la teoría eddingtoniana aquellos conceptos que creemos pueden servir para fundamentar la T. U. Para una comprensión total de los mismos es indispensable consultar, o *F. T.*, cap. IV, o *R. T.*, cap. II. Los que se contenten con una iniciación elemental, pero clarísima, la encontrarán en «Nuevos senderos de la Ciencia», cap. XII. Para orientarse en la conexión con la mecánica cuántica corriente, recomendamos el libro de L. PAULING y E. B. WILSON: «Introduction to quantum mechanics». New York, 1935.

Puesto que $E_{16} = \pm i$, el término $E_{16}p_{16}$ es algébrico. En general, término algébrico de un número E lo llamaremos su *cuatriaza* (1) (que abreviaremos, para seguir la misma notación que ddington, «qs»), de manera que:

$$qs\ P = P_{16}\ p_{16} = \pm ip_{16}$$

claro está que los números E serán con traza o sin ella, según é $qs\ P \neq 0$ ó $qs\ P = 0$.

La esencia de estos símbolos E consiste en que no les atribuyaos otras propiedades que las establecidas por (o derivables de) la nterior definición, que claro está que especifica una estructura de rupo, que después se ve que resulta idéntica con la de las rotacioes en los 15 planos coordenados de un espacio euclidiano de 6 dimensiones, aunque desde luego no hay que considerar las rotacioes como interpretación de los símbolos E, sino inversamente. El npleo de ellos en un álgebra que nos dé razón de un universo dimensionalmente inimaginable, tiene la ventaja de que nos hace inroducir en nuestros cálculos tan sólo lo que podemos saber de él, o ea, la estructura de grupo de algunos de sus elementos, sin introucir elementos espúreos, como sucede con los llamados *modelos*, ue, aunque expresan lo que quieren expresar sobre aquello que reresentan, le añaden aditamentos innecesarios y no pertinentes. Reuérdese, por ejemplo, la nefasta comparación del átomo de Bohr on un sistema planetario, que por desgracia todavía resucita algún nal pedagogo, sembrando el confusionismo entre los neófitos. Los ísicos han llegado por fin a convencerse de la necesidad de ser lo nás parcos posible en hipótesis.

Estos 16 símbolos pueden agruparse en subgrupos, de los cuales os más importantes son las pentadas (2) (grupos de 5 símbolos muuamente anticonmutativos), antitetradas (grupos de 3 símbolos que onmutan, más el símbolo E_{16}) y tríadas conjugadas (pares de gru-

(1) En inglés: *quarterspur*. Propongo, previa consulta con el Prof. J. M. RTS, este nombre castellano para conservar la analogía con la traza de las natrices correspondientes.

(2) E_{10}, E_{20}, E_{30}, E_{40} y E_{50} forman una pentada y se ve ya la insinuación e cinco ejes coordenados perpendiculares, ya que la ortogonalidad es la correspondencia geométrica de la no conmutabilidad. Claro está que en el mundo ísico tan sólo tres de estos ejes (o símbolos) son reales, y los otros dos, por lo anto, imaginarios. E_{23}, E_{31} y E_{12} forman la tríada de los tres planos reales, nientras E_{45}, E_{50} y E_{04} forman la tríada conjugada correspondiente a los plaos imaginarios.

pos de 3 símbolos conmutativos, con permutación circular de subíndices), que tienen amplia aplicación en Física.

Interpretación matricial.—Consideremos las siguientes matrices:

$$S_\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad S_\beta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad S_\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$D_\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad D_\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad D_\gamma = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

e introduzcamos también una matriz unidad:

$$S_\delta = D_\delta = 1$$

Es fácil comprobar que:

$$S_\alpha\, S_\beta = S_\gamma, \qquad D_\alpha\, D_\beta = D_\gamma$$

$$S_\alpha^2 = 1. \qquad D_\alpha^2 = 1$$

$$S_\alpha\, D_\alpha = D_\alpha\, S_\alpha, \qquad S_\alpha\, D_\beta = -\, D_\beta\, S_\alpha$$

con resultados semejantes permutando α, β y γ, pero no δ.

Las propiedades conmutativas pueden resumirse como sigue:

$$S_a S_b = S_b S_a,\ D_a D_b = D_b D_a,\ S_a D_b = (ab)\, D_b S_a,$$

donde

$$(ab) = (ba) = 1, \text{ si } a = \delta, \text{ ó } b = \delta, \text{ ó } a = b$$
$$= -1 \text{ en otro caso,}$$

si a, $b = \alpha$, β, γ, δ.

Es fácil ver que

$$S_\alpha\, D_\delta,\ S_\beta\, D_\beta,\ S_\alpha\, D_\gamma,\ S_\gamma\, D_\beta,\ S_\gamma\, D_\gamma$$

forman una pentada de matrices mutuamente anticonmutativas. Si en ellas suprimimos S_δ y D_δ por supérfluas e insertamos un factor i

onde sea necesario para que el cuadrado de la matriz sea igual a -1, esta pentada se convierte en

$$i\,S_\alpha\,,\quad i\,D_\beta\,,\quad i\,S_\gamma\,D_\gamma\,,\quad S_\alpha\,D_\gamma\,,\quad S_\gamma\,D_\beta$$

La interpretación matricial de Eddington de los símbolos E del epígrafe anterior consiste en hacer:

$$E_1 = i\,S_\alpha\,,\quad E_2 = i\,D_\beta\,,\quad E_3 = i\,S_\gamma\,D_\gamma\,,\quad E_4 = S_\alpha\,D_\gamma\quad E_5 = S_\gamma\,D_\beta$$

en lo que, admitiendo que

$$E_\mu\,E_\nu = E_{\mu\nu}\,(\mu,\ \nu = 1, 2, 3, 4, 5)\ (\mu \neq \nu),\quad E_\mu = E_{0\mu} = -\,E_{\mu 0}$$

y como siempre $E_{16} = \pm i$, nos da la siguiente equivalencia:

E_{15}

0	0	i	0
0	0	0	$-i$
i	0	0	0
0	$-i$	0	0

E_{25}

0	0	0	$-i$
0	0	$-i$	0
0	$-i$	0	0
$-i$	0	0	0

E_{35}

i	0	0	0
0	i	0	0
0	0	$-i$	0
0	0	0	$-i$

E_{45}

0	0	-1	0
0	0	0	-1
1	0	0	0
0	1	0	0

E_{01}

0	i	0	0
i	0	0	0
0	0	0	i
0	0	i	0

E_{02}

i	0	0	0
0	$-i$	0	0
0	0	i	0
0	0	0	$-i$

E_{03}

0	0	0	i
0	0	$-i$	0
0	$-i$	0	0
i	0	0	0

E_{04}

0	-1	0	0
1	0	0	0
0	0	0	1
0	0	-1	0

E_{23}

0	0	-1	
0	-1	0	
1	0	0	
0	0	0	

E_{31}

0	0	-1	0
0	0	0	1
1	0	0	0
0	-1	0	0

E_{12}

0	1	0	0
-1	0	0	0
0	0	0	1
0	0	-1	0

E_{14}

i	0	0	0
0	$-i$	0	0
0	0	$-i$	0
0	0	0	i

E_{24}

$-i$	0	0	
0	0	0	
0	0	i	
0	i	0	

E_{34}

0	0	$-i$	0
0	0	0	$-i$
$-i$	0	0	0
0	$-i$	0	0

E_{05}

0	0	0	-1
0	0	1	0
0	-1	0	0
1	0	0	0

E_{16}

i	0	0	0
0	i	0	0
0	0	i	0
0	0	0	i

Es fácil ver que estas matrices cumplen también las ecuaciones [1], considerando desde luego las multiplicaciones como multiplicaciones matriciales. Esta interpretación, aunque es real (es decir, que a símbolos E reales corresponden matrices reales, y a símbolos E imaginarios, matrices imaginarias), no es única. La conocida representación matricial de Dirac que parte de las 6 matrices (1):

$$\sigma_1 \qquad \sigma_2 \qquad \sigma_3$$

$$\begin{matrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{matrix}$$

$$\rho_1 \qquad \rho_2 \qquad \rho_3$$

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{matrix}$$

es en realidad insuficiente para obtener una forma de ecuación que sea invariante en las rotaciones o transformaciones de Lorentz. Eddington ha demostrado plenamente que había que acudir al grupo completo de las 16 matrices y que éstas no podían, como las de Dirac, limitarse todas a la forma hermítica (2). Las matrices de segundo orden de Pauli pueden reducirse a un caso especial de las citadas (3).

Notemos también que la traza de estas matrices es equivalente al cuádruple de la cuatritraza de los correspondientes números E.

Pluralidad de tramas y rotaciones. — Se dice que un número E, P, no es singular cuando existe otro número E recíproco, P^{-1}, tal que $P^{-1}P=1$. Este recíproco es único y conmuta con P.

Si q es un número E no singular, la transformación

$$E'_\mu = q\, E_\mu\, q^{-1}$$

da un grupo de números E'_μ que satisfacen a la tabla de multiplicación [1], junto con $E'_{16} = \pm i$. Tenemos así dos tramas de símbo-

(1) P. A. M. Dirac: *loc. cit.*, pág. 256.
(2) *R. T.*, pág. 2.
(3) *R. T.*, pág. 47.

s: E_μ, E'_μ que tienen la misma estructura de grupo y a las que, or consiguiente, llamaremos tramas equivalentes. Un número $P=\Sigma E_\mu p_\mu$ puede también expresarse mediante otro número $\Sigma E'_\mu p'_\mu$, de modo que los nuevos coeficientes sean:

$$p'_\mu = -qs(E'_\mu P) = -qs(qE_\mu q^{-1} P)$$

Solemos, pues, hablar de p_μ y p'_μ ($\mu=1, 2, \ldots, 16$) como de componentes de P en dos tramas de referencia equivalentes, ro distantes. Su equivalencia es una equivalencia relativista en sentido de la transformación de Lorentz. Intrínsecamente, am- tramas son indiscernibles porque los símbolos, por definición, tienen otras propiedades que las implicadas en la tabla [1]. ?o habiendo designado arbitrariamente a una trama por E, po- nos distinguir otras tramas E', E'', ..., indicando los compo- tes en la trama inicial E, de los números E de transformación: q', q'', ..., que las engendran, de la misma manera como habiendo sogido arbitrariamente un sistema inicial de referencia, podemos liante transformaciones de Lorentz pasar a otros, indicando las ocidades, referidas al sistema inicial, de sus orígenes.

A esta transformación de un sistema en otro, si la considera- s como un cambio sufrido por un sistema físico, la llamamos *rotación*, en contraste con el término *torsión* (1) (*strain* en in- s), que involucra una alteración intrínseca del sistema.

Sin embargo, hay un caso en el que no es posible una trans- mación $q(\ldots)q^{-1}$ y es en tramas tales que $E'_{16}=-E_{16}$. Como secuencia de ello, las tramas E se dividen en dos sistemas, se- ú que $E_{16}=i$ o $E_{16}=-i$. En cada sistema, cada par de tramas t conectado mediante una rotación $q(\ldots)q^{-1}$, pero no hay ro- ón posible entre tramas de sistemas opuestos. Evidentemente, tramas de cada sistema forman un continuo, ya que el paso le hacerse siempre mediante rotaciones infinitesimales, pero hay ontinuidad completa entre ambos sistemas.

Así, el esquema simbólico nos proporciona la representación structuras que, aunque intrínsecamente similares, no son su- onibles por rotación. El ejemplo común sería el del tornillo gira a la izquierda y el que gira a la derecha. Los ingleses (2)

(1) También este término es innovación mía. Como no se me ocurre otro lo propongo provisionalmente.

(2) Parece que esta palabra fué usada por primera vez por KELVIN y que e a S. R. MILNER el reconocimiento de los dos sistemas de tramas.

llaman a esta dualidad *chirality*, expresión que propongo, a falt de mejor, traducir al castellano por *enantiomorfismo* (en recuerd de los casos semejantes en estructura molecular y cristalina).

Grupos espectrales (1).—Los símbolos E no constituyen un gru po espectral, es decir, un grupo exhaustivo de operadores idempo tentes no superpuestos. Pero a base de ellos pueden formarse gru pos espectrales. En efecto, si consideramos cuatro tensores de ond P_a, P_b, P_c, P_d, la condición espectral equivaldrá a:

$$P_a^2 = P_a, \quad P_a P_b = 0, \quad P_a + P_b + P_c + P_d = 1 \qquad [2]$$

con las fórmulas análogas para las otras permutaciones de subín dices.

Puede comprobarse que si μ, ν, σ, ρ, λ, τ es una permutación de 0, 1, 2, 3, 4, 5, el vector

$$P = -\tfrac{1}{4} E_{16} (E_{\mu\nu} + E_{\sigma\tau} + E_{\lambda\rho} + E_{16})$$

es idempotente y además puede demostrarse que todo vector iden potente no trivial puede reducirse a la forma P, o a su imagen mediante una rotación.

En particular, los siguientes vectores:

$$P_a = -\tfrac{1}{4} i (E_{\mu\nu} + E_{\sigma\tau} + E_{\lambda\rho} + E_{16})$$

$$P_b = -\tfrac{1}{4} (-E_{\mu\nu} - E_{\sigma\tau} + E_{\lambda\rho} + E_{16})$$

$$P_c = -\tfrac{1}{4} (-E_{\mu\nu} + E_{\sigma\tau} - E_{\lambda\rho} + E_{16})$$

$$P_d = -\tfrac{1}{4} i (E_{\mu\nu} + E_{\sigma\tau} - E_{\lambda\rho} + E_{16})$$

satisfacen a la condición [2].

Los símbolos que intervienen en cada uno de estos vectores for man lo que hemos llamado una antitetrada, lo que es muy impor tante, porque hace entrar la estructura de grupo de las antitetra das en la constitución de la multiplicidad de estos vectores.

Para Eddington (2), una partícula elemental es una entidad cu yas características están completamente especificadas por vectores

(1) Estos operadores, llamados espectrales, tienen importancia porque se paran constituyentes puros. La denominación espectral tiene por objeto recor dar la separación de luces monocromáticas en un espectro continuo. Pero no hay que olvidar que en este caso el número de operadores es infinito.

(2) *R. T.*, pág. 74, y *F. T.*, pág. 137. (Nótese que la sinonimia entre ope radores y vectores es meramente accidental.)

de este tipo; y en lo que se refiere a sus características eléctricas, o sea su carga, admite que el momento vector debe satisfacer a la igualdad:

$$P^2 = iP ,$$

que es lo que él llama una *idempotencia imaginaria*. Añade que *qs* P=¼. Es decir, que una partícula elemental es el soporte (*carrier*) de un momento vector de estas características.

Yo creo que no hace falta ir más lejos en la teoría de Eddington para demostrar que, postuladas estas bases, tiene que haber necesariamente, desde el punto de vista carga, 96 clases de partículas elementales.

En efecto; el problema, planteado en estos términos, consiste en encontrar cuantas formas distintas pueden presentar estos operadores idempotentes P, pues su conjunto formará el grupo o grupos espectrales que nos permitirán clasificar las partículas según sus cargas.

Los símbolos E que intervienen en estos vectores hemos dicho que forman una antitetrada. Pero en las condiciones reales del mundo físico tan sólo son posibles tres de estas antitetradas, correspondientes a los tres planos coordenados del mundo de tres dimensiones, es decir, los tres planos posibles de spin (o sea, E_{12}, E_{23}, E_{31}). Estas antitetradas serán, pues:

$$\begin{array}{cccc} E_{01} & E_{23} & E_{45} & E_{16} \\ E_{03} & E_{21} & E_{45} & E_{16} \\ E_{02} & E_{31} & E_{45} & E_{16} \end{array}$$

Es fácil también ver que la permutación de subíndices de los símbolos E, al dar lugar a la inversión del signo del símbolo, da lugar a 16 combinaciones que determinan 16 formas del vector P. Hemos encontrado, pues, hasta ahora 48 formas, pero éstas no son todas las posibles, pues hemos dicho que, debido al enantiomorfismo de las tramas, éstas se doblan, doblándose, por tanto, también el número de símbolos E. Así, pues, en definitiva, el citado momento vector P podrá tomar 96 formas distintas. Por lo tanto, si postulo que los núcleos son partículas elementales, habrá núcleos con 96 cargas distintas, lo que es la tesis de mi teoría.

Ecuación de onda simple.—Para que las leyes de la Física sean independientes de la elección de la trama de referencia, deben po-

derse expresar en forma de ecuaciones tensoriales. En el cálculo tensorial ondulatorio la ecuación de tensores no trivial más simple es de la forma:

$$H\,\psi = 0 \qquad [3]$$

en la que H es un tensor de onda mixto y ψ un vector de onda covariante. Generalmente se introduce simultáneamente un vector de onda contravariante, χ^*, tal que

$$\chi^* H = 0 \qquad [4]$$

Es claro que ψ y χ^* se presentan de una manera simétrica en las teorías físicas.

Antes de que existiese la mecánica ondulatoria, la Física se describía en su parte sistemática mediante vectores y tensores de espacio. La entidad nueva ψ fué introducida, como es sabido, por la mecánica ondulatoria, en ecuaciones de la forma indicada, en que los coeficientes eran tensores espaciales corrientes. El ψ de Schrödinger, sin embargo, no satisfacía los requerimientos relativistas, por lo cual, en 1928, Dirac introdujo un ψ con cuatro componentes, con lo que su ecuación quedó invariante para las seis rotaciones relativistas del espacio-tiempo. Sin embargo, Eddington ha logrado dar, con su nueva álgebra simbólica, mayor generalidad a la ecuación invariante.

Las ecuaciones de Dirac son de la forma [3] y [4], y en ellas:

$$H = E_1 p_1 + E_2 p_2 + E_3 p_3 + E_4 p_4 - m\,,$$

siendo m la masa en reposo y E_1, E_2, E_3, E_4 los miembros de una tetrada. Llamamos a H el *hamilloniano,* aunque haya perdido su forma clásica como expresión de la energía en función de los momentos y las coordenadas.

Eddington, siguiendo su punto de vista generalizado, establece como función de onda simple de una partícula elemental, una de la forma (1):

$$\psi(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4) = e^{\frac{1}{2}(\pm E_1 \alpha_1 \pm E_{23} \alpha_2 \pm E_{45} \alpha_3 \pm E_{16} \alpha_4)}\,\psi_0$$

(1) *R. T.*, págs. 128 y 318.

en que el exponente puede tomar los 96 valores que he indicado en el epígrafe anterior (1).

En esta expresión, ψ_0 es un eigensímbolo común a los cuatro símbolos E conmutativos. Los momentos angulares dinámicos (operadores de la forma $-i\frac{\partial}{\partial \alpha_1}$, etc.) tienen valores propios iguales a $\pm\frac{1}{2}$. Y cada grupo de cuatro valores determina una función propia, ψ, correspondiente, de modo que las 16 combinaciones de signo definen 16 estados propios. Ya hemos indicado cómo este valor se triplica por los tres planos spínicos posibles y se duplica por el enantiomorfismo.

Desarrollo ulterior de la teoría.—Hasta aquí he llevado la T. U. no más que lo suficientemente lejos para demostrar la existencia de 96 cargas nucleares posibles. Sin embargo, por lo que se refiere a su desarrollo como teoría del núcleo, esto no es más que su principio, ya que este límite lo encontramos, por decirlo así, *ya* casi al iniciarse. Las primeras definiciones nos bastan para ello y de ellas casi no hemos pasado.

Las bases, como hemos visto, están sentadas en las tramas simbólicas de Eddington; pero este autor, aunque con otros fines que los míos, penetra con ellas muy a fondo en las ecuaciones de onda, estableciendo los tensores y vectores correspondientes.

Esto es una suerte, pues nos da hecho—si se sabe escoger lo aprovechable con buen tino—una gran parte del trabajo, al que indudablemente habrá que añadir mucho nuevo, para enfocar los resultados hacia el terreno nuclear, pues no hay que olvidar que lo que de Eddington aprovechamos para el núcleo es precisamente lo que él destinó a electrones y protones (es decir, las únicas partículas elementales, según él), mientras que lo poco que hizo sobre el núcleo (2), no sólo no podemos aprovecharlo, sino que está en contradicción con mi punto de vista fundamental.

Mientras me estoy ocupando de desarrollar más allá la teoría (y espero no ser solo en hacerlo), en este trabajo voy a constatar en diversos dominios experimentales los resultados obtenidos hasta

(1) En mi primer trabajo me serví de esta ecuación para sentar mi tesis sobre la existencia de los 96 elementos; pero creo que el camino que he seguido en éste es más directo. No hay que olvidar que a EDDINGTON le interesaba encontrar la fórmula general del número de ecuaciones de onda, y a mí, lo que me interesaba es identificar los núcleos como partículas elementales.

(2) *F. T.*, § 100-103.

ahora, comparando su interpretación según la nueva teoría, con la que nos ofrece la teoría nucleónica, cuya antítesis con la mía vamos a estudiar.

2. *Teoría nucleónica* (*T. N.*)

Designo con este nombre genérico a las teorías nucleares actualmente en voga, que tienen todas como base el admitir que el núcleo tiene una estructura determinada por un sistema de partículas elementales que lo integran, a las que se suele designar con el nombre de *nucleones*. Aunque estas partículas tienen que ser protones y neutrones, con la designación común nucleones, se quiere indicar la posibilidad de transiciones e intercambios energéticos entre ellas. Este concepto, admitido hoy día de un modo general, empezó a imponerse, respaldado por la autoridad de Heisenberg, hacia 1934. Antes se había creído que los núcleos estaban formados por protones y electrones. Lo que en realidad dió el golpe de gracia a esta hipótesis fué el estudio del espectro molecular del nitrógeno, que demostró que sus núcleos tenían que regirse por la estadística de Einstein-Bose, que exige, como es sabido, un número par de partículas. Como el núcleo del átomo de nitrógeno tenía que tener, ó 14 protones y 7 electrones, ó 7 protones y 7 electrones, el número par de partículas era sólo compatible con la teoría nucleónica.

De la complejidad del desarrollo físico-matemático de la T. N. no he de dar cuenta aquí, pues el lector la encuentra a cada paso en sus tratados preferidos de física nuclear. Tan sólo expondré, para ulterior referencia, sus consecuencias ineludibles y escollos más claros.

El primero que se presenta es el de las dimensiones nucleares. Aunque tengan, como veremos, un valor convencional, no pueden dejar de tenerse en consideración. La única manera de calcularlas (se entiende directamente) es la difusión de las partículas al incidir sobre los núcleos, y de un modo particular son las partículas α las que, aplicando la conocida fórmula de Rutherford, nos sirven para el caso. Así se encuentran para el radio del núcleo, valores que van desde $R = 3.10^{-13}$ cm., para el hidrógeno, hasta $R = 9.10^{-13}$ cm., para el uranio. En general, se admite que:

$$R = \text{cons.}\ 10^{-13} \sqrt[3]{A}\ \text{cm.}$$

decir, una proporcionalidad del radio con la raíz cúbica del número de orden, correspondiente al concepto de la agrupación de las partículas constituyentes en un conglomerado esférico, aunque en tal caso sería más natural que A ocupase el lugar de Z. Pero, como veremos, esta minucia no tiene ninguna importancia, por cuanto por lo que se refiere a la constante de proporcionalidad de la fórmula citada, la desorientación es general. En unos lugares se le da el valor 2; en otros, 1,8, y Bethe la precisa en 1,48 (1) en algunos casos. Pero la verdad es que estos valores acomodaticios que se dan a esta constante provienen de que, en realidad, la citada fórmula para el radio nuclear es ilusoria. Gamow mismo confiesa no comprender cómo el oxígeno, con un peso atómico 16, tiene un radio nuclear igual a 3.10^{-13} cm. (¡o sea, el mismo que el hidrógeno y que las partículas α!), y el plomo, con un peso atómico 206, un radio nuclear de tan sólo 7.10^{-13} cm.

Dicho de otra manera: la T. N. admite que el recinto nuclear está lleno de unas partículas que no caben en él. Pero la inconsecuencia no termina aquí, porque después que se ha exigido de la imaginación del físico esta compresión de los presuntos nucleones en el interior del núcleo, hace falta todavía imaginarse a estas partículas, tan estrechamente aprisionadas, en un intercambio energético continuo. En efecto; para ir desarrollando la T. N. ha hecho falta ir suponiendo que los nucleones intercambiaban un potencial clásico, su propio spin, su propia carga o incluso al mismo tiempo carga y spin. Cualquier estudiante de Física sabe que estas suposiciones corresponden, respectivamente, a las teorías de Wigner, Barlett, Heisenberg y Majorana. Creo sinceramente que estas reflexiones tendrían que estar presentes siempre en la mente de todos aquellos que por la fuerza de la costumbre han aceptado la T. N.

Claro está que a tan claros argumentos se contesta que las dimensiones físicas han perdido su significado en el dominio nuclear y que, por lo tanto, las objeciones caen por su base. No hay que decir que en la primera parte estamos de acuerdo todos: pero he de añadir que entonces, si la objeción ha perdido su sentido, es que también lo ha perdido la tesis objetada. Si los conceptos de dimensión y de forma se desvanecen, no sé qué sen-

(1) Consúltese, p. ej., G. P. HARNWELL y J. J. LIVINGOOD: *Experimental Atomic Physics*». New York, 1933.

tido hay que dar a la individualidad de estas partículas como eventuales componentes de un núcleo. Cuando la T. N. se bate en retirada de esta forma, en realidad lo que hace es asemejarse cada vez más a la T. U., al extremo de que cabe la tentación de preguntarse si, aquilatando bien las cosas, la diferencia entre ambas no será meramente verbal.

Sin embargo, no es tan sólo de un juego de palabras de lo que se trata. La T. N. podrá en último recurso decir que lo que ofrece es tan sólo un *modelo,* y que, por tanto, no hay que tomarlo al pie de la letra; pero cabe siempre argüir contra él que: 1.°, nos induce a un concepto falso de una estructura nuclear inexistente, con unos hipotéticos nucleones, completamente gratuitos, y de los que, por tanto, no querríamos que se hablara más; y 2.°, que se desfigura con ello el concepto del núcleo como partícula elemental, que, como hemos visto, tiene un profundo significado físico, del que ya hemos deducido consecuencias de orden práctico tan importantes como la limitación del sistema periódico a 96 elementos, y del desarrollo físico-matemático del cual caben esperar notables progresos en el conocimiento de la estructura de la materia.

Aceptando como base la T. N. han surgido, además de las citadas y en simbiosis con ellas, multitud de teorías, que con mayor o menor fortuna han intentado explicar los fenómenos de la física nuclear. Quizá las más conocidas son la de Fermi, la de Yukava y la de Gamov. Todas tienen en común el anhelo de explicar la estabilidad (o metaestabilidad) de los núcleos mediante el equilibrio de fuerzas, o la interacción, de las partículas que constituyen el núcleo. Fermi pretende hacerlo con sus neutrinos y antineutrinos, y Yukava con sus campos mesónicos. Con nuevas partículas se quieren crear campos que determinen la estabilidad de las partículas primitivas. Es difícil definir mejor este estado de cosas que como lo hace Palacios (1) al decir: «*Los corpúsculos primitivos han perdido su individualismo y resulta una especie de trinidad en la que ya no hay un protón y un neutrón, sino dos nucleones con una partícula-campo que va de uno a otro.*» Por lo demás, no hay que decir que nunca se ha podido observar que de un núcleo saliese ningún neutrino ni ningún mesón. Sin embargo, sería injusto colocar en pie de igualdad a ambas par-

(1) J. Palacios: «Esquema físico del Mundo». Madrid, 1947.

tículas, pues mientras el neutrino no ha sido observado nunca, el mesón ha sido no sólo observado (fuera del núcleo, desde luego), sino obtenido artificialmente (1).

La teoría de Gamov merece aquí un poco más de consideración, pues aunque en realidad más que una teoría es un símil, como tal tiene mucho de aceptable. Gamov compara los núcleos de los átomos con las gotas de los líquidos, y cree, por tanto, que su estabilidad es debida al equilibrio entre la tensión superficial y la repulsión eléctrica entre las cargas positivas del núcleo. Así, se imagina las síntesis nucleares como la fusión de dos gotas pequeñas en una mayor, y la descomposición radioactiva como una escisión espontánea de una gota en otras más pequeñas. Hasta aquí, el símil puede hacérselo suyo la T. U., e incluso puede decirse que ilustra muy bien su concepto fundamental. Pero, por desgracia, Gamov va más lejos, y en esta gota que le sirve de modelo quiere ver moléculas (que claro está que equivaldrán a los supuestos nucleones), y en ellas estudiar una tensión superficial que oponer a la repulsión electrostática de los protones. Nos habla también de un líquido nuclear, y donde creo que comete los máximos desafueros es al imaginar una cosmogonía. En ella, todos los núcleos se encontrarían al principio fundidos en uno; una especie de océano nuclear que se iría después escindiendo poco a poco. Es, en realidad, muy difícil, con tal suposición, no imaginar este océano como un núcleo único (al que, según las teorías de Eddington, si no hay electrones, habría que suponer $Z = \frac{1}{4}.137.2^{256}$). Por lo demás, incluso actualmente, tendríamos que imaginar un estado parecido en la materia que forma las estrellas llamadas enanas blancas, es decir, la materia superdensa. Las consecuencias de ello (los campos electrostáticos, p. ej.) las dejo a la imaginación del lector. Me contento con observar una vez más que, cuanto más las teorías se apartan de la T. U., con más facilidad nos van conduciendo a resultados ilusorios.

Pero donde más se ponen de manifiesto las incongruencias de la T. N. es en aquellas teorías que más al pie de la letra la siguen. Me refiero a los que (después que parece que todos nos hemos puesto de acuerdo en que en el dominio nuclear no tenían sentido los conceptos de dimensión y de forma) continúan, sin embargo, proponiendo modelos materiales del núcleo atómico, como hace

(1) Véase apartado 12.

tres décadas se proponía el modelo planetario para los electrones corticales. Aunque parezca extraño, esto continúa sucediendo. Y así Sneddon y Tonschek (1), en este mismo año, comunican que no les parece bien el modelo que Wilson (2) propuso para los núcleos en 1936, según el cual neutrones y protones tienen que repartirse equitativamente el volumen nuclear. Los citados autores, tras maduras reflexiones acerca del radio nuclear, en que es invocada la autoridad de Bethe (3), llegan a la conclusión de que en los átomos pesados los neutrones se encuentran en el centro del núcleo, formando algo así como una esfera interna propia, y los protones están en la superficie, formando una capa cortical que han conseguido saber que es monoprotónica, es decir, que tiene el grueso del diámetro del protón.

He citado este ejemplo tan sólo para que se vea que la diferencia entre la T. N. y la T. U. no es la de terminologías más o menos apropiadas, sino la de dos conceptos entre los cuales media un abismo.

El resto de este trabajo está destinado a enfrentar ambas teorías en el vasto campo fenomenológico que deben interpretar.

3. *Nuevos elementos.*

Si consideramos mi hipótesis desde el punto de vista de la limitación del número de elementos a 96, y la examinamos según los resultados experimentales conocidos hasta la fecha, tendremos que reconocer que éstos la han confirmado plenamente. Cuando en 1943 la concebí, no se conocía con seguridad ningún elemento de número de orden superior a 92, pues los transuranianos insinuados en los trabajos de la escuela de Fermi y de la de Hahn (principalmente se hablaba del elemento de número de orden 93) no pasaban de ser resultados inciertos, que sus mismos autores no se atrevían a considerar como seguros. Es sabido que en los primeros bombardeos del uranio con neutrones, L. Meitner, O. Hahn y F. Strassmann (4) creyeron haber obtenido varios trans-

(1) I. N. Sneddon y B. F. Tonschek: *Nature*, 4.080, 61 (1948).
(2) H. A. Wilson: *Phys. Rev.*, 69, 538 (1936).
(3) H. A. Bethe: *Rev. Mod. Phys.*, 9, 85 (1947).
(1937).
(4) L. Meitner, O. Hahn y F. Strassmann: *Z. f. Physik*, 106, 249-270

ranianos (uno de los cuales era un Eka Au de número de or- en 97). Y es de notar que mientras el confusionismo sobre los lementos 93, 94, 95 y 96 ha durado hasta que las recientes in- estigaciones relacionadas con la bomba atómica han puesto en laro la naturaleza de estos elementos, la no existencia del ele- nento 97, anunciado por los autores citados, fué ya declarada por llos mismos en 1940 (1).

No es éste lugar para insistir en los detalles del descubrimiento lel neptunio, plutonio, americio y curio (2), pero sí que citaré a ontinuación los isótopos que se conocen de estos elementos, según os últimos datos que conozco (3):

(1) L. Meitner y O. R. Frisch: *Nature*, 143, 239-240 (1940).

(2) Empleamos la nomenclatura castellana propuesta por M. Catalán, pre- via consulta con Ramón Menéndez Pidal. (*Insula*, 17, 15 mayo 1947.)

(3) R. B. Garret: *Ohio, J. Sci.*, 47, 103-106 (1947). O. Hahn: «Desinte- gración atómica y nuevos elementos artificiales». Mülheim, 1947. Trad. esp. edit. Marín. Barcelona, 1948.

ISOTOPO	AÑO	OBTENCION	EMISION	VIDA MEDIA
$^{239}_{93}Np$	1940	$^{238}_{92}U + n \rightarrow {}^{239}_{92}U$ (23') $\downarrow$ $^{239}_{93}Np + \beta$	β	2,3 d.
$^{237}_{93}Np$	1942	$^{238}_{92}U + n \rightarrow {}^{237}_{92}U + 2n$ (7 d) $\downarrow$ $^{237}_{93}Np + \beta$	α	$2.25.10^6$ a.
$^{238}_{94}Pu$	1940	$^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{238}_{94}Pu - 2n$	α	50 a.
$^{239}_{94}Pu$	1941	$^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{239}_{94}Pu + \beta$	α	24.000 a.
$^{241}_{95}Am$	1944	$^{238}_{92}U + \alpha \rightarrow {}^{241}_{94}Pu + n$ $\downarrow$ $^{241}_{95}Am + \beta$	α	500 a.
$^{242}_{95}Am$		$^{241}_{95}Am + n \rightarrow {}^{242}_{95}Am + \gamma$	β	18 h.
$^{242}_{96}Cm$	1944	$^{239}_{94}Pu + \alpha \rightarrow {}^{242}_{96}Cm + n$	α	5 m.
$^{242}_{96}Cm$		$^{242}_{95}Am \rightarrow {}^{242}_{96}Cm + \beta$	α	5 m.
$^{240}_{96}Cm$		$^{239}_{94}Pu + \alpha \rightarrow {}^{240}_{96}Cm + 3n$	α	1 m.

Según el punto de vista que propongo, éstos tendrían que ser los núcleos de número de orden más elevado, es decir, los que cierran el sistema periódico, cabiendo, desde luego, la posibilidad de que se descubran todavía nuevos isótopos de ellos o de otros, pero no la de que se obtengan elementos de número de orden superior. Sin embargo, tal no era el criterio de la mayor parte de los hom-

bres de ciencia al anunciarse el descubrimiento de los nuevos elementos, ni lo es tampoco todavía ahora. Creo que la tónica del sentir de la mayor parte de físico-químicos está reflejada en las siguientes palabras de Watson Davis (1), editor y director del servicio científico de *Science Illustrated*:

"*Ahora que tenemos elementos químicos nuevos 4 lugares más allá del convencional 92, que pareció durante años un tope, podemos apostar a que dentro de un año o dos tendremos más de 100 elementos... Químicamente deben descubrirse todavía 7 elementos químicos nuevos—los del 97 al 103—. Una serie que empieza con el actinio debe acabar en el 103, de la misma manera que la serie de las tierras raras empieza con el lantano y acaba con el lutecio. La serie de los actínidos, a pesar de lo nueva que es, tiene derecho a ser mejor conocida...*»

Pero los dos años han pasado, y las profecías del Sr. Davis no se han cumplido, lo que es tanto más de notar cuanto su predicción de que la serie de los actínidos debe considerarse como simétrica de la de las tierras raras, como veremos en el próximo apartado, parece ser justificada.

No hay que dar, sin embargo, un valor excesivo al hecho de haberse alcanzado el número de orden 96. Siempre es posible una coincidencia y no debe exagerarse el valor argumentativo del hecho que se haya producido. A mi modo de ver, tiene mucha más importancia la circunstancia de que el número de orden 96 no haya sido sobrepasado hasta ahora, es decir, después de cuatro años del descubrimiento del curio, durante los cuales indudablemente se ha trabajado activamente y con amplitud de medios en este terreno.

Recordemos que el americio y el curio han sido descubiertos por la escuela de Seaborg, bombardeando respectivamente el uranio y el plutonio con partículas α aceleradas con energías del orden de 40 Mev. en el ciclotrón de Berkeley. Si los elementos de número de orden más elevado realmente existen, parece evidente que tendrían que formarse al bombardear estos elementos finales del sistema periódico con partículas de número másico 1, 2, 3 ó 4, esto es, protones, neutrones, deuterones, tritones o heliones. Y si para ello hacía falta energías superiores a 40 Mev.,

(1) W. Davis: *Science Illustrated*. Mayo, 1949, pág. 128.

bien está recordar que con los nuevos aparatos hoy día en funcionamiento se habla ya de la utilización de energías superiores a los 1.000 Mev. Todas las circunstancias para la experimentación concurren para que estos ensayos se hayan podido llevar a cabo, y será muy difícil convencernos de que no se han hecho ensayos en este sentido (1), si bien es verdad que no se han publicado (que yo sepa) resultados de experiencias negativas (2). Si se arguye que el secreto que impera en estas investigaciones ha impuesto el silencio, claro está que no podré objetar nada si no es que parece haberse llegado al acuerdo de publicar todos los resultados de orden científico, como se ha hecho con el americio y el curio. Por lo demás, si estos elementos existiesen, parece probable que su vida media fuera muy corta, lo que les quitaría importancia para su utilización como arma atómica.

Resumiré lo que antecede diciendo que, incluso si se interpreta como coincidencia la igualdad del número 96 de elementos conocidos actualmente con el de los posibles previstos por mí en 1943, el hecho de no haberse sobrepasado dicho número es un fuerte apoyo de la T. U., pues todas las condiciones experimentales que lógicamente se requieren para obtener elementos más pesados, parece que se han utilizado infructuosamente.

4. *Sistema periódico.*

Si el sistema periódico de los elementos tiene que cerrarse con el curio, como exige la T. U., parece que los elementos deben entonces figurar en él en una forma de una cierta simetría, dando la impresión de algo completo, parecido a un ciclo cerrado. No es que esto sea una consecuencia necesaria de la T. U., pero es difícil librarse de un instinto no preciso de la simetría de las leyes naturales, que parece imponerlo. Desde luego, la T. N. no nos exige nada en este sentido, ya que podemos, según ella, seguir acumulando protones y neutrones en el núcleo y electrones en los distintos niveles de su exterior, sin que se imponga un límite a este proceder.

(1) En el apartado 6, vemos cómo la efectividad energética de la escisión nuclear crece con el número atómico. Había, por tanto, ventaja en buscar para la bomba atómica elementos más pesados.

(2) T. G. PIKAVANCE (*Nature*, 4.067, 493, 1947) refiere haber bombardeado varios elementos nuevos con deuterones de 200 M. e. V y partículas α de 400 M. e. V con el ciclotrón de BERKELEY.

En mi primer trabajo—quizá con apresuramiento y llevado por el citado instinto—propuse un sistema periódico en el que los nuevos elementos (del 93 al 96) ocupaban los lugares del Eka 85, Eka Os, Eka Ir y Eka Pt. Hemos visto en el apartado anterior cómo W. Davis, buscando también la simetría, preveía el descubrimiento de elementos hasta el número de orden 103, basándose tan sólo en una presunta analogía con las tierras raras.

Los propios descubridores del americio y del curio, es decir, T. Seaborg y su escuela, propusieron al principio lo que yo había propuesto. Sin embargo, en trabajos posteriores ellos mismo estudiaron las propiedades químicas de estos nuevos elementos, así como las del neptunio y plutonio. El primero de estos dos presenta las valencias 3, 4, 5 y 6, lo que es algo comparable al uranio con sus valencias 3, 4 y 6, siendo de notar que se requiere más poder oxidante para llevar el neptunio a su grado de oxidación máxima que el que se requiere en el caso del uranio. El plutonio, análogamente, presenta las valencias 3, 4, 5 y 6, requiriéndose todavía un poder oxidante mayor que en los casos anteriores para llevarle al estado de máxima oxidación. La estabilidad del estado trivalente aumenta desde el uranio al plutonio, y se había predicho que la máxima estabilidad se alcanzaría en el curio, lo que parece haber resultado exacto, pues el americio y el curio en solución acuosa parecen hallarse únicamente en estado trivalente, aunque el curio es el único de estos elementos que no ha sido todavía preparado en forma de compuesto puro. Hay que tener en cuenta que, si se exceptúa el plutonio, los demás elementos poseen todos una radioactividad α muy fuerte, lo que dificulta, por los peligros que encierra, el estudio de sus propiedades químicas (1).

Basándose en estos hechos tan sólo, Seaborg y sus colaboradores han cambiado su primera opinión y han propuesto, no sólo alterar la primitiva clasificación propuesta para las órbitas de los electrones de los átomos de estos elementos, sino reconsiderar la clasificación admitida para los elementos 89, 90, 91 y 92. A continuación indicamos la antigua clasificación orbital y la modernamente propuesta (2):

(1) A. B. GARRETT: *Ohio J. Sci.*, 47, 103 (1947).

(2) T. SEABORG: *Chem. Ing. News U. S. A.*, 23, 2.190 (1945); *ibid.*, 25, 358 (1947); *Symposium on Nuclear Chemistry* de la Am. Chem. Soc. Meeting (Atlantic City, 10 abril 1946).

CLASIFICACIÓN ANTIGUA

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7
89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	
90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	
91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	3	
92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	4	
93 Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	5	
94 Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	6	
95 Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	7	
96 Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	8	

CLASIFICACION NUEVA

89 Ac			1
90 Th		1	1
91 Pa		2	1
92 U	(Los espacios dejados en blanco llevan el mismo	3	1
93 Np	número que la clasificación antigua.)	4	1
94 Pu		5	1
95 Am		6	1
96 Cm		7	1

La distribución electrónica primitiva corresponde al concepto de un sistema periódico que termina con una ekatríada del platino, como propuso en un principio Seaborg y había propuesto yo. La últimamente propuesta considera a los últimos elementos conocidos, a partir del actinio, como formando parte de una familia, llamada de los actínidos, análoga a la de los metales de las tierras raras, que forman la familia de los lantánidos. A pesar de que los argumentos aducidos en favor de la nueva hipótesis no sean, como se ha visto, muchos ni de mucha fuerza, no creo que, por lo menos provisionalmente, haya ningún inconveniente en aceptarla, pues en el fondo tampoco abundan los motivos para aceptar la hipótesis primera. Aquí sí que, sin ser suspicaz, se puede suponer (siendo los que han propuesto la hipótesis los mismos descubridores de los elementos y los que nos han facilitado casi todos los datos sobre ellos) que poseen más información en este terreno de la dada a la publicidad, lo que, por otra parte, confiesan ellos mismos y se comprende muy bien (1).

Así, pues, he de retractarme aquí de la distribución en el sis-

(1) Véase el último trabajo aparecido: T. SEABORG y A. C. WAHL, *J. Am. Chem.*, 70, 1128-34 (1934).

tema periódico que atribuí a los nuevos elementos en mi primer trabajo. Sirve de consuelo a este error mío el haberlo hecho en tan buena compañía como la de Seaborg y su escuela. Por lo demás, el sistema periódico propuesto en mi primer trabajo es hoy día ya antiguado, pues se han cambiado los símbolos de algunos otros elementos, todavía mal conocidos entonces (1).

Por lo que respecta al punto que nos interesa, o sea, la confrontación de la T. U. con la T. N., no creo que en este terreno surjan pruebas en favor de ninguna de ellas, aunque sí que parece que se tiene la impresión, aunque con la distribución orbital nueva menos que con la vieja, de hallarnos frente a una estructura—en el caso del curio—completa. Esto es cuanto puede insinuarse en este terreno en favor de la T. U., sin dar, por lo demás, a esta insinuación ningún valor probatorio. Quizá es ilusorio buscar en las capas electrónicas la confirmación de una ley que rige tan sólo al núcleo, o sea, la ley intrínseca que limita su carga. Los electrones no están determinados por la carga nuclear más que en el número. Su disposición es muy probable que dependa de leyes que nada tienen que ver con las que rigen el núcleo y que desde luego conocemos hoy día mejor que ellas.

Precisamente por este motivo sería inútil buscar una confirmación de la T. U. en aquellas propiedades de los elementos que están regidas por los electrones del átomo y no por el núcleo de éste. Entre estas propiedades figuran todas las químicas y muchas de las físcas, es decir, todas aquellas que siguen la periodicidad del sistema periódico, u otra derivada de ella. Por el contrario, veremos cómo el terreno indicado para confrontar la T. U. y la T. N. son las propiedades de la materia que se rigen según el núcleo del átomo, como la radioactividad, la isotopía, ciertas isomerías de origen nuclear, los espectros de rayos X, etc. A su estudio dedicaremos los apartados siguientes.

5. *Radioactividad y reacciones nucleares.*

La radioactividad y las reacciones nucleares determinan las transmutaciones de los núcleos, y es claro que en ellas estén basadas la mayor parte de teorías nucleares. Aunque conceptos filosóficos ancestrales parecían imponer a la Ciencia un concepto del

(1) Véase F. A. PANETH: *Nature*, 169 (1947).

átomo y, por tanto, del núcleo, con caracteres de permanencia y casi eternidad, puede decirse que antes de que tuviésemos noción de la existencia del núcleo la tuvimos de su desintegración, al comenzar el siglo, gracias al descubrimiento de la radioactividad por los esposos Curie. En 1919, Rutherford logra la primera reacción nuclear, y en 1934, los esposos Joliot-Curie descubren la radioactividad artificial. Un trabajo activísimo en estos dominios nos ha proporcionado un cúmulo enorme de datos sobre las leyes que rigen estas transmutaciones. Por lo que se refiere a su interpretación, a pesar de todos los alardes matemáticos que se han exhibido, estamos muy lejos de haber llegado a una teoría que abarque todos los fenómenos y sea tan sólo medianamente aceptable.

Seguramente está en el subconsciente de todos los que admiten la T. N., la consideración de que puesto que de un núcleo pueden salir protones, neutrones, partículas α, etc., lo más probable es que estas partículas preexistan ya en él, es decir, lo constituyan. Lo mismo cabe decir del caso inverso en que estas partículas, mediante reacciones nucleares, entran a formar un núcleo nuevo. Es evidente, sin embargo, que esta consecuencia no es obligatoria. Cuando en un fenómeno, una entidad se transforma en otras, no debemos necesariamente deducir que la primera entidad estaba constituída por la suma o el conjunto de las segundas; todo lo más podremos decir, en un lenguaje figurado y que no compromete a nada, que las entidades resultantes estaban contenidas en la primera *en potencia*. Con ello, en realidad, lo que hacemos es dar un margen a la naturaleza del fenómeno transformativo. El que una gota de un líquido pueda subdividirse en varias gotas pequeñas no nos autoriza a decir que una gota grande está constituída por la reunión de gotas pequeñas. Como tampoco estamos autorizados a afirmarlo por el hecho de que reuniendo varias gotas pequeñas se forme una grande. Y esto, tanto si el fenómeno se verifica espontáneamente como si es con nuestra intervención.

Este ejemplo de la gota nos sirve en este caso muy bien, pues, como hemos dicho en el apartado 2, es precisamente ésta la imagen que a partir de 1930 ha sugerido Gamov para representar el núcleo atómico. Y nos parece también excelente para dar una idea de la T. U., siempre y cuando no queramos, como Gamov, llevarla más lejos, es decir, pasar del aspecto macroscópico del líquido de la gota al aspecto microscópico y entrar en consideraciones sobre

nas eventuales moléculas que formen el líquido, porque entonces abusaríamos de la imagen, transgrediendo aquel límite de que os habla Dirac (apartado 1) que debe tener el ciclo de explicación e macroapariencias mediante microestructuras, ciclo que no pue- e recorrerse *ad infinitum*, y que postulo en la T. U., que tiene recisamente su límite en el dominio nuclear.

Por lo demás, es fácil ver cómo las leyes fundamentales que se a encontrado que rigen la radiactividad, tanto natural como artiial, y las reacciones nucleares, o bien tanto pueden interpretar- con la T. N. como con la T. U., o con ninguna de ellas se ha egado a una interpretación clara, lo que dice más contra la T. N., ue en estos últimos quince años ha sido desarrollada en sus múlples aspectos por excelentes físico-matemáticos, que contra la T. U., ue en realidad está todavía por formar en este sentido, ya que la plicación del álgebra simbólica que hizo Eddington al estudio de s constantes de la Naturaleza, como hemos dicho, no se extendió unca al dominio nuclear, y yo no he hecho más, por ahora, que sbozar la posibilidad de su aplicación. Indudablemente, en su exnsión a estos terrenos, la teoría tendrá que hacer su prueba cruial, y toda predicción en este sentido sería gratuita y prematura.

Sin descender al detalle de todas las leyes empírico-experimenles de tan vastos dominios, fijémonos, por ejemplo, en la ley funamental de la radioactividad, o sea, la ley exponencial que deermina la constante radioactiva. Como es sabido, esta ley estadísca no es más que la expresión analítica del hecho de que los feómenos radioactivos se producen en los átomos por motivos interos y específicos. La T. N. dirá: una estructura nuclear deterinada por cierta combinación de protones y neutrones tiene una ida media dada a priori por esta misma estructura, lo que realente no encierra ninguna contradicción lógica. Pero en el misio caso se encuentra la T. U., que dirá: un núcleo de una deterinada carga masa y spin es una partícula elemental que presenta sta misma característica. Claro está que parece que cabe una objeión a esto, y es el alegar la aparente imposibilidad de atribuir una aracterística que se desarrolla en el tiempo (dinámica, por tanto, si quiere) a una entidad elemental, lo que parece querer decir estática. Si no hay estructura, si no hay mecanismo, parece que no uede haber *acción*. Pero precisamente aquí es donde está la esena de la T. U. En hacer ver que esta exigencia del físico, de un

mecanismo imaginable en estos últimos reductos de la esencia de la materia, es decir, en el orden dimensional 10^{-13}, es en realidad tan sólo un prejuicio que proviene de tres siglos de física mecanicista. No pueden repetirse dentro del átomo los malabarismos que la teoría cinética de la materia aplicó a las moléculas para hacerles explicar las leyes macroscópicas de lo sólido, lo líquido y lo gaseoso en el siglo pasado. Allí fueron fructíferos, aquí no lo serían. 10^{-13} es un umbral dimensional (1) más allá del cual hemos convenido en no imaginarnos nada. Por la sencilla razón de que una ley natural nos lo imposibilita. Ya hemos visto cómo en ello todos los físicos estaban de acuerdo, incluso contradiciéndose algunos a sí mismos. En el interior del núcleo hay que prescindir de todo criterio de dimensión o de forma, dicen los propios partidarios de la T. N. Lo que en la T. U. sustituye al mecanismo microscópico es la estructura analítica de un grupo de operadores, o, si se quiere en otros términos, una concepción de la masa y la carga nuclear con sus consecuencias cinéticas y eletromagnéticas, como una relación de vectores y tensores de una entidad única en un espacio-tiempo pluridimensional y no necesariamente euclidiano. O sea, una combinación de la mecánica cuántica con la relatividad general, que no olvidemos que transforma la física clásica del ser en la moderna física del acontecer. La radioactividad, al fin y al cabo, trata de lo que les *acontece* a los núcleos atómicos. No olvidemos que la constante de Plauk es una *acción*.

Puede decirse que la teoría de Gamov se ha prestigiado por sus éxitos en el campo de la radioactividad α y, sobre todo, por haber logrado la mejor interpretación de la ley Geiger-Nutall. Se lee a menudo que la citada teoría explica así las constantes radioactivas, aunque en realidad lo único que hace es explicar su relación con el poder de penetración de los rayos α. Toda esta parte, que es indudablemente la mejor, de la teoría de Gamov (comprendiendo el establecimiento de su célebre factor que interviene en la sección eficaz que determina el rendimiento de las reacciones nucleares; es decir, su llamada teoría ondulatoria del núcleo o teoría del túnel de Gamov), puede interpretarse también admitiendo la T. U. En el apartado 2 ya hemos indicado dónde empe-

(1) HEISENBERG (*Z. Physik.*, 110, 251-66, 1938, y *Ann. Physik.* [5], 32, 20-23, 1938) insiste ya en el significado de $\frac{e^2}{mc^2}$ igual a $2.81.10^{-13}$ (cuando m y e son la masa y la carga del electrón) como valor límite.

aba la disconformidad, que es al ir Gamov más lejos en su símil e la tensión superficial y en sus teorías cosmológicas.

La radioactividad β ha sido el origen de la mayor parte de las omplicaciones teóricas en el estudio del núcleo atómico. Las par-ículas α, como es sabido, se dejan clasificar bien en niveles es-ectrales según su energía, relacionada con la constante radioac-iva por la citada ley de Geiger-Nutall. Pero los electrones qu· urgen de la radioactividad β, con velocidades próximas a la de a luz, presentan energías que se agrupan en un espectro conti-uo, y que aunque se rigen por una ley llamada de Sargent (1), náloga a la de Geiger-Nutall, no se dejan interpretar bien por inguna de las teorías actuales. La dificultad consiste en conser-ar el balance energético y, sobre todo, en hacer coincidir los mo-nentos angulares de la rotación spínica de las diversas partícu-as. Estas dificultades han sido el origen del neutrino de Fermi (2) y del mesón de Yukava (3), así como de las teorías nucleares de mbos autores. Desde luego, no nos entretendremos en ellas, pues el lector puede consultarlas en los tratados sobre la materia (4), esperando que llegará a la conclusión de que se trata de especu-aciones teóricas que distan mucho de poner en claro los hechos xperimentales que quieren explicar. Ya Eddington (5), desde un principio, se mostró escéptico con los neutrinos (que decía esta-an cortados a lo Procuste), y aunque acogió con más respeto la legada del mesón, se negó siempre a aceptar en el núcleo los lamados campos mesónicos. Los descubrimientos de estos últi-nos años parecen haberle dado la razón, pues mientras el neu-rino continúa siendo una entelequia, el mesón, en cambio, ha sido btenido artificialmente y parece jugar un papel importantísimo n la radiación cósmica.

Quizá sea interesante llamar la atención aquí sobre la particu-aridad de que el aspecto ondulatorio del mesón (por lo demás, de una vida media muy corta: $2{,}3.10^{-6}$ seg.) es más importante que su aspecto corpuscular, y que su spin se considera igual a 1. Se habla también de la escisión del mesón en un electrón y un

(1) B. W. Sargent: *Proc. Roy. Soc.*, 139, 659 (1933).
(2) E. Fermi: *Z. Physik*, 88, 161 (1936).
(3) H. Yukava: *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 17, 48 (1935). *Ibid.*, 19, 12 (1935).
(4) Por ejemplo, L. de Boglie: «De la mécanique ondulatoire à la théorie du noyau». París, 1943.
(5) Sir. A. Eddington: *The Philosophy of Physical Science.*

neutrino, pero todas las alegaciones en este terreno no dejan de ser muy inciertas y plantean problemas muy difíciles de resolver, como, por ejemplo, el hacer compatible el spin entero del mesón con su carácter de partícula elemental, dificultad que no deja de interesarnos, pues la encontraremos en los núcleos de número másico par, si aceptamos la T. U.

Lo más importante quizá para nosotros es el hecho de que, tanto en la radioactividad natural y artificial como en las reacciones nucleares, nos encontramos con una serie de hechos, leyes y simples regularidades (1), que, a pesar de todas las teorías hasta ahora formuladas, conservan un carácter empírico. Se diga lo que se quiera, tal sucede todavía con la constante radioactiva y el número de isótopos posibles de un elemento. Sin que nos dé una explicación de estos dos hechos fundamentales, no podremos aceptar nunca una teoría del núcleo. Por esto, ninguna de las conocidas se ha impuesto.

6. *Defecto de masa y energía de activación.*

Siguiendo extrictamente la caducada ley de la conservación de la materia, un átomo que estuviese formado, según la T. N., por Z protones, N neutrones y Z electrones externos, es decir, un átomo de número másico $A=Z+N$, debería tener una masa M':

$$M'=Z.1{,}00813+(A-Z)\,1{,}00895=A\left(1+0{,}00895-\frac{Z}{A}0{,}00082\right)$$

En realidad, es sabido que los pesos isotópicos, M, difieren de ésta masa por defecto, de manera que en lugar de diferir aproximadamente en un 0,8 % de los números enteros correspondientes, se aproximan algo más a ellos. Es también de sobra sabido cómo este llamado *defecto de masa* se interpreta como el equivalente relativístico de la energía de formación de los núcleos.

Este hecho fundamental claro está que puede ser interpretado, sin ninguna objeción seria, tanto por la T. U. como por la T. N. Sin embargo, es difícil, si se reflexiona sobre él, no sacar la impresión de que si aceptamos, como hoy día es corriente, la T. N., este acercamiento a los números enteros resulta completamente empírico, es

(1) Buena documentación hasta 1942 en «Kernphysikalische Tabellen mit einer Einführung in die Kernphysik, de J. Mattauch y S. Flügge. Berlín, 1942.

decir, sin ninguna explicación racional. Esta tendencia a los números enteros parece intrínseca al núcleo como entidad y no se ve su interpretación si en él conservan su individualidad los nucleones que según la T. N. deberían formarlo. Aunque este defecto de masa quiera explicarse como energía de unión de estos nucleones, lo que no se explica es que esta energía sea tal que determine una tendencia de M a acercarse más a los números enteros. Se quiera o no, esta tendencia tiene que estar determinada por el núcleo como conjunto, lo que nos lleva al punto de vista unitario. Desde luego, hasta que la T. U. no logre explicar el aspecto cuantitativo de esta variación del defecto de masa ($\Delta M = M - M'$) con respecto a A, no podrán alegarse estas consideraciones como una prueba en favor de ella, sino como una simple indicación de verosimilitud.

Es también muy conocida, sobre todo en estos últimos tiempos, la variación de $\frac{\Delta M}{A}$ con respecto a A, es decir, la pérdida de masa que experimenta cada nucleón al entrar en un núcleo atómico, merma que aumenta rápidamente al formarse los primeros elementos del sistema periódico, pasa por un máximo hacia el vanadio y desciende después muy lentamente (1).

Es prematuro todavía, dado el estado incipiente de la T. U., cualquier intento de interpretación de esta curva; pero quizá pueda insinuarse que aquí tenga aplicación la parte que hemos aceptado de la teoría de la gota de Gamov, y, aunque con la natural prudencia, pueda interpretarse el que el máximo de la curva no caiga en la mitad del sistema periódico por consideraciones meramente geométricas, es decir, por el hecho de que mientras el volumen aumenta según la tercera potencia, la superficie lo hace según la potencia $\frac{2}{3}$ del volumen.

Es del dominio público la trascendencia de estos hechos en la utilización de la energía atómica (2). Si los núcleos de los elementos pesados del sistema periódico, al escindirse en núcleos de elementos medios desprenden energía, es precisamente por este lento descenso que experimenta la pérdida de masa de una partícula al integrarse en el núcleo de un elemento pesado. Por esto, si se pudiesen

(1) Téngase en cuenta que muy recientemente se ha descubierto un pequeño error sistemático en los ΔM de los elementos pesados en las tablas de MATTAUCH, por A. H. WAPSTRA, *Nature*, **161**, 529 (1948).

(2) Véase una clara exposición de ello en J. PALACIOS, «Física nuclear». Madrid, 1946.

obtener elementos más pesados todavía que el curio, es seguro que su utilización como fuente de energía atómica sería más eficaz. En este sentido, mi teoría, al negar la existencia de tales elementos, elimina esta posibilidad y hace que nos tengamos que limitar a los elementos conocidos. Quizá sea mejor así.

Hasta 1940, las reacciones nucleares se verificaban siempre dando lugar a un núcleo atómico y a una partícula cuyo número másico era siempre muy pequeño en comparación con el de este núcleo. Es decir, se arrancaba de los núcleos partes muy pequeñas de ellos; pero hacia el citado año, casi simultáneamente, Hahn, Fermi y Joliot, con sus respectivos colaboradores, lograron la célebre escisión del átomo de uranio en dos fragmentos de masas aproximadamente iguales, que ha sido el origen de la bomba atómica (1). Claro está que entonces se plantea el problema de la inestabilidad de los núcleos atómicos, problema que fué estudiado por Bohr y Wheeler en un célebre trabajo (2) en que se seguían las directrices del modelo de la gota de Gamov. Se llega en él a la conclusión inesperada de que desde el punto de vista de la transformación alquímica, todos los elementos químicos, excepto la plata (3), se hallan en estado metaestable y pueden liberar grandes cantidades de energía latente, ya sea al fusionarse (elementos ligeros), ya sea al romperse siguiendo el proceso de la escisión (elementos pesados) (4). Es decir, que la inestabilidad de los núcleos atómicos comienza justamente en el punto medio del sistema periódico de los elementos, si éste termina en 96, como quiere la T. U.

Creo que el mero enunciado de estos resultados basta para convencer a cualquiera de que su interpretación es mucho más sencilla con la T. U. que con la T. N.

7. *Isomería nuclear.*

En la historia de la radioactividad es clásico que en 1923 Hahn descubrió que el entonces llamado UX_1, y que ahora llamamos $^{234}_{90}Th$, no solamente se transforma en UX_2 (vida media, 1,15 min.),

(1) G. Gamov: «Atomic Energy in Cosmic and Human Life». Cambridge, 1947.

(2) N. Bohr y J. H. Wheeler: *Phys. Rev.*, 56, 426 (1939).

(3) O algún elemento próximo, ya que la intersección de la curva con la línea de cero no está aún bien precisada.

(4) Los datos verdaderos no se han dado a conocer hasta muy recientemente por la Comisión de Energía Atómica Americana.

Véase W. E. Grummt y G. Wilkinson: *Nature*, 161, 521 (1948).

ino que también en parte da origen a otro cuerpo de vida media ,7 h., al que se dió el nombre de UZ. Como que ambos cuerpos e producen por radiación β y mediante la misma radiación se transorman en el cuerpo común UII, tanto a UZ como a UX_2 había que atribuirles no solamente la misma carga nuclear, sino la misna masa. Es decir, se trataba de isótopos isóbaros. Hahn los llamó sómeros. Mucho después, en 1937, se encontró el mismo fenómeno en el $^{80}_{35}Br$, donde nos hemos visto obligados a admitir también la existencia de dos clases de núcleos, diferenciados tan sólo por su distinto estado energético. Lo que llama la atención en esos casos es el que estos dos estados no se transformen el uno en el otro mediante una radiación γ, de manera que haya que admitir la existencia de transformaciones γ *prohibidas*, de tal modo que surja la posibilidad de la existencia de un estado metaestable. Hoy día, en las tablas de isótopos (1) se citan bastantes casos de esta llamada isomería nuclear (2).

Tengo un especial empeño en ponerla de manifiesto, ya que creo que representa un escollo muy difícil de salvar para la T. U., mientras que es natural que a la T. N., teniendo a su disposición toda clase de artificios entre partículas en el interior del núcleo, le es fácil desarrollar teorías interpretativas (3). Según la T. U., un núcleo queda determinado por su masa, su carga y su spin, pero es difícil imaginar otra cualidad que los diferencie. Caben isótopos, isóbaros e isótonos, pero no se ve claramente una posibilidad de isomería. Y digo que no se ve claramente, porque la explicación mediante la existencia de estados metaestables de energías distintas, parece, a primera vista por lo menos, tan sólo verbalista, ya que nada pondremos en claro hasta que no expliquemos en qué consiste la diferencia de estos estados energéticos. Y hay que convenir en que no se entrevé fácilmente la posibilidad de ello, aunque tal vez exista en el spin.

Sin embargo, con la misma imparcialidad he de hacer notar que, como puede verse en las citadas tablas, da la rara casualidad

(1) Véanse las citadas de MATTAUCH y también *Isotope Committee Report, Sciencie*, 103, 697 (1946).

(2) El único caso conocido de transición isomérica por desintegración ε subsiguiente captura de un electrón K es el del $^{129}_{55}I$. Véase A. F. REID y A. S. KESTON: *Phys. Rev.*, 70, 987 (1946). (Cif. J. SANCHO, «Química nuclear». Murcia, 1948.)

(3) Véanse los trabajos de WEIZSAECKER y SACHS: *Phys. Rev.*, 57, 194 (1940).

de que estos casos de isomería no se presentan nunca con los isómeros estables, es decir, con una vida media larga para más de uno de ellos. De aquí la sugerencia de la metaestabilidad. Pero puede afirmarse también que son éstos precisamente los casos dudosos en radioactividad, por ser aquellos en que su constatación presenta más dificultades experimentales. Son múltiples los ejemplos en que los primeros resultados dados a conocer han sido posteriormente rectificados, a veces por sus mismos autores, a veces por otros (1).

Como buen ejemplo de ello es justo citar el caso primero que hemos mencionado de la isomería del UX_2 y UZ. Actualmente parece que la Srta. Marieta de Silveira ha demostrado (2) que el verdadero proceso de transformación del $^{234}_{90}Th$ es el siguiente:

$$^{234}_{90}Th \xrightarrow{\beta} {}^{234}_{91}Pa\ (=UX_2)$$
$$\downarrow n$$
$$^{233}_{91}Pa\ (=UZ)$$

Con lo que la presunta isomería del $^{234}_{91}Pa$ se nos habría esfumado. Quizá con otras suceda también lo mismo, pero sería gratuito el afirmarlo. Me contentaré con la observación, hecha ya, de que da la casualidad (?) de que se presentan siempre en los casos experimentales difíciles, aunque en algunos, como en el del $^{80}_{35}Br$, parezca bien confirmada.

Como se ve, tan sólo un estudio sistemático de todos los casos que registra la bibliografía, podría inclinarnos en algún sentido. Me limitaré a constatar aquí que si esta isometría nuclear fuese irrevocablemente confirmada por la experiencia, la T. U. tendría que salvar las serias dificultades que parece le presenta su interpretación, o bien cabría confesar su incompatibilidad con este sector de la física nuclear.

8. *Spin nuclear.*

Los núcleos atómicos se admite hoy día que poseen un spin que varía de 0 a $\frac{9}{2}$, correspondiendo un spin entero a los de número másico par y semientero a los de número másico impar. En consecuencia, se admite que los de número másico par si-

(1) Véase en el apartado 3 el caso del presunto „Eka Au de HAHN.
(2) M. DA SILVEIRA: *Portugaliae Physica*, t. I, p. 167 (1945). Cif. A. PALACIOS, *loc. cit.*

guen la llamada estadística de Einstein-Bose (basada en la indiscernibilidad de las partículas), y los de número másico impar la de Fermi-Dirac (basada en un principio de exclusión en el espacio de fases generalizado, análogo al de Pauli). En realidad, mientras el spin de los núcleos impares está bien estudiado en casi todos los casos (por ejemplo, el spin más elevado, $\frac{9}{2}$, lo poseen los núcleos

$$^{83}_{36}\mathrm{Kr},\quad ^{87}_{38}\mathrm{Sr},\quad ^{93}_{41}\mathrm{Nb},\quad ^{113}_{49}\mathrm{In},\quad ^{115}_{49}\mathrm{In}\ \text{y}\ ^{209}_{83}\mathrm{Bi}),$$

es difícil encontrar datos referentes a los núcleos pares. Así, en las tablas de Mattauch vemos que tan sólo se conocen con seguridad el spin 0 del $^{4}_{2}\mathrm{He}$, $^{12}_{6}\mathrm{C}$, $^{16}_{8}\mathrm{O}$, $^{32}_{16}\mathrm{S}$ y $^{80}_{34}\mathrm{Se}$ y el spin 1 del $^{2}_{1}\mathrm{D}$, $^{6}_{3}\mathrm{Li}$ y $^{14}_{7}\mathrm{N}$. Es sabido, por otro lado también, que a las partículas elementales se les asigna el spin $\frac{1}{2}$, en cuyo caso no tendríamos que contar como tales al deuterón, a las partículas α y a los mesones, a los que también se les asigna el spin 1. Respecto a los fotones, parece que hay todavía incertidumbre entre los valores de 0 y 1, con gran tendencia a admitir el valor 1. La correspondencia de los spins enteros y semienteros con las funciones de onda simétricas y antisimétricas, requerirá más tarde nuestra atención.

El estudio de los momentos magnéticos determinados por estos spins ha proporcionado varias sorpresas, siendo la primera de ellas la de que el neutrón, a pesar de no tener carga, tenga un momento magnético. Para el protón, en lugar del valor esperado: $\frac{e}{Mc}\frac{1}{2}k=0{,}502.10^{-23}$ Gaus cm.^{3} (llamado magnetón nuclear o pequeño magnetón de Bohr), se encuentra un valor 2,78 veces mayor.

En general, el estudio de los momentos magnéticos nucleares presenta muchas dificultades, puesto que hay que, o deducirlos de la estructura hiperfina de los espectros correspondientes, o determinarlos por los métodos magneto-ópticos muy dificultosos de Rabi y su escuela. Su valor, además, naturalmente, es tres órdenes decimales más pequeño que el correspondiente al electrón, por el hecho de intervenir la masa en el valor del momento.

He aquí escueta y apresuradamente citados los hechos fundamentales. La T. N. suele alardear de su éxito al interpretar correctamente la pertenencia de cada clase de núcleo, según sea par o impar, a una u otra estadística. Sin querer negarle este mérito,

podemos añadir, sin embargo, que es muy probable que si la T. U. no ha llegado a este punto es simplemente porque no se ha desarrollado todavía en este terreno. El momento magnético del protón y el neutrón, en realidad, no han sido interpretados de una manera correcta todavía, y aunque tanto Fermi como Yukawa suponen que es debido al equilibrio entre neutrones y protones mediante intercambio de electrones que se manifiesta en la radioactividad β, Flügge (1) confiesa que con ello el concepto de partícula elemental pierde su antiguo prestigio y se desvanece algo (2). Como siempre, observamos aquí, una vez más, que cuanto con más acierto interpreta la T. N. los resultados experimentales, más va perdiendo sus propias características y asimilándose las de la T. U.

El principio de la conservación del momento angular, si el núcleo estuviese formado por partículas (como lo exige la T. N.), parece que tendría que dar lugar a spins mayores de $\frac{1}{2}$ en los núcleos pesados, pues no hay que olvidar que según ella el curio puede llegar a contener, además de 96 protones, hasta 146 neutrones. En todo caso, la T. N. no da ninguna explicación del spin nuclear máximo, que continúa un dato todavía meramente empírico. Si la T. U. podrá explicarlo o no, no puede decirse todavía.

La existencia de spins enteros en los núcleos hubiera podido parecer, hasta hace pocos años (en que el spin $\frac{1}{2}$ y la consiguiente pertenencia a la estadística de Fermi-Dirac parecía característica obligada de las partículas elementales (3)), un inconveniente para clasificar entre ellas a los núcleos. Ahora, parece más bien que se impone una reconsideración de todos los conceptos y el abandono de una terminología arcaica. No hay ningún motivo, por ejemplo, para considerar al protón como partícula elemental y no considerar como tal al deuterón ni a las partículas α. Y si hacemos entrar a estos tres elementos en la misma categoría, todavía hay menos motivos para limitar ésta al núcleo del hidrógeno y del helio y excluir a todos los demás.

Mayores dificultades me parece que presenta para la T. U. la

(1) *Loc. cit.*

(2) Textualmente: «*der Begriff des Elementarteilchens seine ursprüngliche Prägung einbüsst und etwas verschwimmt*».

(3) Así se expresa FLÜGGE en el *loc. cit.*, y, por lo tanto, dice que el electrón, el protón y el neutrón son partículas elementales. Pero añade en seguida que «*no hay que atribuir a este concepto ningún significado profundo, que en el estado actual de la Física no tendría sentido*».

existencia de núcleos de spin 0 (1), pues, por lo menos a primera vista, parece que una partícula elemental tiene que tener necesariamente un movimiento de rotación (o algo equivalente al concepto de rotación que es lo que llamamos spin), aunque no sea más que en cumplimiento del principio de Heisenberg que nos impide el conocimiento de un dato energético sin incertitud. Me limito simplemente a indicar esta dificultad que aquí se presenta a la T. U.

9. *Momento cuadripolar.*

El estudio de la estructura hiperfina de los espectros (cuya teoría estaba basada en el intercambio de energía debido al momento magnético nuclear y el impulso de rotación de los electrones), desde algunos años ya, mostraba algunas irregularidades, que en 1935, en el caso del espectro del $^{151}_{63}Eu$, Schüler y Schmidt (2) trataron de interpretar admitiendo en el núcleo la existencia de un momento cuadripolar.

El admitir la existencia de este momento equivale a admitir que en el núcleo, el reparto de la densidad de la carga positiva (originada, según la T. N., por los protones) no posee, como se había admitido hasta entonces, una simetría esférica, sino una simetría alrededor de un eje de rotación determinado por el spin nuclear. Es decir, que se admite la existencia de núcleos que, por lo menos por lo que respecta a su carga, se apartan de la forma esférica y adoptan la elipsoidal u otra de simetría axial. El campo de potencial alrededor de tal carga puede representarse siempre mediante un desarrollo en serie, según las conocidas funciones esféricas de Legendre:

$$V(r, \theta) = \frac{e}{r}\left[Z + \frac{\alpha}{r} P_1(\cos\theta) + \frac{1}{2}\frac{q}{r^2} P_2(\cos\theta) + \dots\right]$$

en donde θ representa el ángulo formado con el eje spínico y r la distancia al centro del núcleo. El primer término de este desarrollo corresponde a la carga puntual y es el campo de Coulomb

(1) Véase una clara exposición del problema de los spin, nucleares en P. Campsi y A. Rusconi, *Física Nuclear*. Milán, 1946, pág. 151, o en la introducción de Flügge a las tablas de Mattauch.

(2) H. Schüler y Th. Schmidt: *Naturwiss.*, 23, 69 (1935); ibid., *Z. Physik*, 94, 457 (1935); 95, 265 (1935); 98, 239 (1935); 99, 717 (1936); 100, 113 (1936).

corriente. El segundo correspondería a un momento eléctrico bipolar, $e\alpha$, que claro está que no existe en el núcleo del átomo porque no hay en él cargas negativas. El tercer término del desarrollo muestra el factor q, que se designa con el nombre de momento cuadripolar.

Si se imagina así el núcleo en forma de un elipsoide de rotación con un semieje a en la dirección del eje de rotación y un semieje b en la dirección perpendicular, q tiene el valor:

$$q = \tfrac{2}{5} Z (a^2 - b^2)$$

de modo que este momento cuadripolar mide el alargamiento o el achatamiento del elipsoide.

Después se han llevado a cabo medidas en varios núcleos, llegándose al resultado de que donde los núcleos se apartan más, según esta teoría, de la simetría esférica es en los elementos de las tierras raras y en los elementos pesados. Es curioso observar que la mayor parte de ellos parecerían mostrar una forma no achatada, sino alargada, en lo que Flügge cree ver un argumento en contra del símil de la gota de Gamov. Este supuesto alargamiento de los núcleos fué incluso invocado, cuando la existencia de los transuranianos era todavía incierta, para justificar su estabilidad (1). En particular se ha insistido mucho en el momento cuadripolar del deuterón (2).

En general, sin embargo, se encuentran valores de $\frac{a}{b}$ que difieren poco de la unidad (raramente mayores de 1,05), de manera que, en todo caso, la forma nuclear diferiría poco de la esférica. Si tenemos en cuenta que los datos espectrográficos de estructura hiperfina son en general de muy difícil interpretación, por dificultades experimentales bien conocidas (3) comprenderemos que

---

(1) W. Wofelmeier: *Naturwiss.*, 27, 110 (1939); C. F. Weizsaecker: *Naturwiss.*, 27, 133 (1939).

(2) J. M. B. Kelloc, I. I. Rabi, N. F. Ramsey (jr.) y J. R. Zacharias: *Physic Rev.*, 55, 318 (1939); 57, 677 (1940).

(3) Por ejemplo, en el caso de la estructura fina normal de la línea D de resonancia del Na, es bien sabido que la diferencia entre las dos líneas del doblete 5890 Å $(3\,^2P_{\frac{1}{2}} - 3\,^2S_{\frac{1}{2}})$ y 5896 Å $(3\,^2P_{\frac{3}{2}} - 3\,^2S_{\frac{1}{2}})$ es de 6 Å, margen para la estructura fina. Si hubiese una estructura hiperfina, como que los momentos nucleares son unas mil veces más pequeños que los electrónicos, dicha estructura tendría un margen de 0,01 Å. Realmente, se ha observado, y es del orden 0,02 Å, aunque parece que en este caso no se presenta el momento cuadripolar. Lo cito únicamente para dar una idea de la dificultad experimental.

odas las explicaciones que implican la existencia de este momento uadripolar del núcleo hayan encontrado mucha resistencia en ser ceptadas. En general, lo han sido más por la escuela alemana ue por la francesa, como puede verse comparando el citado juicio le Flügge con el de De Boglie, que textualmente dice (1) que stas cuestiones «*son todavía bastante oscuras*».

Sin embargo, si la teoría cuadripolar se confirmase con más eguridad que hasta ahora, hay que reconocer que representaría n fuerte escollo para la T. U., mientras que, como en el caso anerior de la isomería nuclear, la T. N. estaría a sus anchas puliendo distribuir protones y neutrones en el interior del núcleo n la forma que más conviniese. Tampoco aquí puede descartarse lefinitivamente la posibilidad de una interpretación con la T. U.; odo se reduciría a poder introducir en el núcleo considerado como artícula elemental algo equivalente al concepto de forma, conepto que, sin embargo, habíamos dicho que tanto la T. U. como a T. N. se negaban a admitir en el dominio nuclear. Pero ya esamos acostumbrados a ver cómo en tales casos estos conceptos se ustituyen por operadores, con la consiguiente economía de hipóesis. También aquí, dado el estado actual de la cuestión, sería odavía prematuro ir más lejos.

10. *Estados orto y para.*

Aunque se trata de una cuestión que, excepto en el caso del elio, afecta a las moléculas como tales y no a los núcleos, creo que tiene mucha importancia en el caso que nos ocupa. Como se demuestra en los trabajos de Heisenberg (2) y de Hund (3), el espectro de bandas de la molécula de hidrógeno debe demostrar la coexistencia de los estados de dicha molécula, correspondientes a que los núcleos de los dos átomos tengan spins paralelos o antiparalelos. En una terminología que ya es clásica, se ha llamado a estos dos estados *orto* y *para*, y su existencia es una consecuencia lógica de los conceptos involucrados en la noción del núcleo de hidrógeno, es decir, del protón, como partícula elemental con spin . La estadística correspondiente a tal partícula per-

(1) *Loc. cit.*
(2) W. Heisenberg: *Z. Physik*, 38, 411 (1927).
(3) F. Hund: *Z. Physik*, 42, 93 (1927).

mite además prever que el peso estadístico de las moléculas orto debe ser triple del de las moléculas para, lo que ha sido irrefutablemente confirmado por la experiencia en una bonita coincidencia del estudio del espectro molecular y del calor específico del hidrógeno a varias temperaturas (1). En el deuterio nos encontramos con un fenómeno parecido, es decir, con un orto- y un para-deuterio.

La coexistencia de moléculas orto y para, teóricamente, como es natural, no se limita al hidrógeno, sino que se la debe suponer posible en todos los cuerpos simples y diatómicos, en los cuales los dos núcleos tengan la misma masa y un spin. En la generalidad de este fenómeno se ha insistido menos, y en la mayor parte de los tratados sobre estas cuestiones, el caso del hidrógeno es considerado exclusivamente, sin tener en cuenta que se trata de un fenómeno general (2). Esto tiene una excusa en el hecho de que el fenómeno es mucho más patente en el caso del hidrógeno que en el de elementos de peso atómico más elevado; pero no por esto ha dejado de ser constatado en algunos de ellos, como el nitrógeno, el fluor, el cloro y el iodo (3).

El helio, por su parte, presenta esta misma dualidad de estados, que, aunque se designan también con los nombres ya clásicos de orto y para, muestran una diferencia que no está establecida por los spins nucleares, diferencia imposible en la molécula monoatómica del helio, sino por la de los spins correspondientes a los dos electrones que circundan el núcleo del átomo neutro de este gas noble. Esta dualidad de estados también está probada por el estudio del espectro del helio (4); pero aquí sí que se trata de un caso único, ya que tan sólo este elemento posee solamente dos electrones. Quizá si en este trabajo nos preocupásemos de la corteza electrónica, nos preguntaríamos por qué esta dualidad de estados no subsiste, impuesta por el nivel K, a través de todo el sistema periódico.

Lo que antecede, como se ve, son hechos bien conocidos y al parecer bien interpretados desde hace más de dos décadas. Si los

---

(1) P. M. Dennison: *Proc. Roy Soc.* (A), 115, 483 (1927). A. Euchen y K. Hiller: *Z. Phys. Chem.* (B), 3, 142 (1922). K. F. Bonhoeffer y P. Harteck: *Z. Phys. Chem.* (B), 3, 113 (1929).

(2) Honrosa excepción en favor de A. Haas, «La mecánica ondulatoria y las nuevas teorías cuánticas». Viena, 1929.

(3) R. W. Wood y F. W. Loomis: *Phys. Rev.*, 31, 705 (1928).

(4) Th. Lyman: *Nature*, 278 (1922).

raigo a relucir aquí es porque se prestan a consideraciones que ienen que ver con la antítesis entre la T. U. y la T. N. En efecto: a posibilidad de dos estados spínicos distintos o iguales en los úcleos constituyentes de las moléculas diatómicas está estable- ido que determina la existencia de dos estados distintos de esta iolécula, e incluso el estudio de estos estados está ligado de muy erca al de la unión homopolar (1). Pero entonces parece muy di- ícil concebir cómo cuándo estas mismas partículas, los protones n el caso del hidrógeno, en lugar de formar parte de una sen- illa molécula de hidrógeno, forman parte integrante (como lo quie- e la T. N.) de otro núcleo de un elemento cualquiera, no se ma- ifiestan todas las posibilidades de diversidad de estados, que aquí erían las verdaderas isomerías nucleares, que hemos visto que, n realidad, se manifestan escasamente y todavía de una manera ludosa. Claro está que se dirá que los protones en el interior del iúcleo han perdido su spin, integrado en el total del núcleo (2):)ero me parece que es claro que esto equivale a confesar que han)erdido su individualidad, lo que no es otra cosa que pasar, aun- ue sea tácitamente, de la T. N. a la T. U.

11. *Espectros de rayos X.*

Recientemente (3), Fisher y Flint, con ocasión del descubri- niento de los nuevos transuranianos, han recordado sus conside- aciones sobre los espectros de rayos X en trabajos anteriores (4). Estos trabajos están basados en la suposición de la existencia de un mínimo para la longitud propia de la línea de universo de un electrón. La aseveración de que es imposible discriminar en el es- pacio-tiempo entre dos posiciones del electrón, cuando el intervalo que las separa es menor que $\frac{h}{m_0 c}$, en que m_0 es la masa en reposo del electrón, lleva a la conclusión de que un electrón en una ór-

(1) Véase, p. ej., L. DE BROGLIE, *loc. cit.*

(2) Así intenta explicar la T. N. el spin 0 de algunos núcleos, y, me- diante complicadas y artificiosas combinaciones, los restantes spins observados. Con demasiada facilidad se encontrará literatura suficiente.

(3) J. W. FISHER y H. T. FLINT: *Nature*, 741 (1947).

(4) J. W. FISHER y H. T. FLINT: *Proc. Roy. Soc.*, 115, 210 (1927). H. T. FLINT y O. W. RICHARDSON: *Proc. Roy. Soc.* A, 117, 637 (1928). H. T. FLINT: *Proc. Roy. Soc.* A, 117, 630 (1928).

bitá de Bohr no puede tener una velocidad mayor que $\frac{c}{2\sqrt{2}}$. Una consecuencia ulterior de ello es que en un átomo no puede existir un nivel K para el cual

$$Z > \frac{hc}{2\sqrt{2}\pi e^2}$$

lo que, aceptando para la llamada constante de estructura fina $\frac{hc}{2\pi e^2}$, el valor de Eddington: 137 (valor observado: 137,009) nos da para dicho límite de Z en el modelo de Bohr-Rutherford el valor 96,87, que puesto que Z no puede tener más que valores enteros, equivale a $Z_{max.} = 96$.

No deja de ser impresionante el que este cálculo, que, desde luego, me era desconocido cuando en 1943 establecí mi hipótesis sobre el número de elementos, concuerde también con ella y con los resultados experimentales que he reseñado. La concordancia sorprende tanto más por ser el fundamento teórico tan distinto, a primera vista, en los dos dos casos. Sin embargo, bien reflexionado, se ve una concordancia conceptual en el punto de partida. Este es el reconocimiento de un mínimo en el intervalo que separa las líneas de espacio-tiempo de un electrón en la teoría establecida por Fisher y Flint. En la mía, este mismo concepto está involucrado en la consideración de un volumen u orden dimensional nuclear unitario, es decir, para las líneas de espacio-tiempo de cuyos puntos, si se puede hablar así, no cabría diferenciación. Considerados así los dos puntos de vista, el uno sería el reflejo en los electrones más próximos al núcleo, de lo que el otro postula sobre éste. Quiero indicar con ello que no sería de extrañar que un análisis a fondo de las dos teorías nos mostrase su redundancia.

Según el punto de vista actual de los citados autores ingleses, el argumento original de su razonamiento no puede considerarse como libre de objeciones según la mecánica cuántica moderna. Pero la posibilidad de la limitación de Z subsiste siempre. En este trabajo no puedo analizar más a fondo las concomitancias de los puntos de vista de las dos teorías, pues no he podido todavía consultar algunos de los trabajos originales de los citados autores. Tan pronto como pueda hacerlo me propongo abordar el tema.

No han faltado otros intentos de limitación de Z basados en

onsideraciones de orden parecido. Así, Glaser y Sitte (1), en 1934, reyeron poder poner a Z un límite inferior a 96. No creo que aga falta, por lo tanto, tener en cuenta sus consideraciones. Bohr Wheeler (2), por otro lado, han creído poder deducir de sus eorías ya citadas, un límite para Z, determinado por $\frac{Z^2}{A} < 47{,}8$, ímite que Fisher y Flint, en su citado último trabajo, creen po- ler ampliar a $\frac{Z^2}{A} < 48{,}44$, lo qué daría margen a elementos de $Z > 96$, cuya producción artificial, siempre según los citados au- ores, puede presumirse según los datos que tenemos sobre la ob- ención de transuranianos, aunque aseguran que estos elementos eben ser de vida corta (3). Desde luego, ignoro en absoluto en qué se basan tales afirmaciones.

Lo que sí es un hecho es que las posibles anomalías en el nivel X de los átomos de estos últimos elementos del sistema periódico os hace esperar con ansiedad que se publiquen datos sobre el es- pectro de rayos X de los nuevos elementos, datos que pueden ser ecisivos en esta cuestión. Afortunadamente, sé que hay empren- idos trabajos en este sentido.

12. *Partículas elementales.*

También en el campo de estas partículas (que ya no sabemos i llamar elementales o no), en estos últimos años, se han logrado mportantes avances en el terreno experimental. Como que éste s aquí el que tomamos en consideración, prescindiremos de aque- las partículas que tienen una existencia meramente teórica, es de- ir: especulativa, como el citado neutrino de Fermi. Así, pues, no enemos por qué ocuparnos del neutreto de Yukava (4), ideado ambién para igualar el balance de masa en la interacción de pro- ones en el interior del núcleo y que sería una partícula formada or la unión de un electrón y un positón y fácilmente transforma- le en un fotón, ni del electrino ideado por Thibaud con la mis- na intención (5). Ambos se sacan todavía a relucir en la inter-

(1) W. GLASER y K. SITTE: *Z. Physik*, 87, 674 (1934).
(2) N. BOHR y J. H. WHEELER: *Phys. Rev.*, 56, 426 (1939).
(3) *Nature*, 243 (1947).
(4) *Loc. cit.*
(5) J. THIBAUD: *C. R.*, 223, 984 (1946); 224, 739 (1947), *et aliunde*.

pretación de los nuevos fenómenos, cada día más complejos, observados en los mesones; pero estamos muy lejos de tener una comprobación experimental de su existencia.

En general, estos sistemas formados por varios electrones positivos, negativos o de ambas clases, han sido denominados por Wheeler polielectrones (1) y vendrían a ser algo así como el paso intermedio entre el electrón y el positón y los mesones de ambas cargas y masa que hoy sabemos seguramente variable. Para el sistema bielectrón se conoce su energía de disociación (6,77 ev.) y su vida media, que es de 10^{-10} seg., cuando los spins son antiparalelos, o bastante más elevada, cuando son paralelos, pues es digno de notar que aquí también existen, o se admite que existen, los dos estados orto y para. El sistema trielectrón, llamado positronio por Hylleras (2), también está estudiado, así como su disociación en un electrón y un bielectrón (3).

Mucho más interesantes que estas partículas, excesivamente especulativas, es el avance logrado en el estudio de los mesones. Su reciente obtención artificial lograda por Occhialini y Powell (4) ha sido una brillante confirmación de su existencia, que el estudio de la radiación cósmica ya casi nos había obligado a aceptar. Muy importante es también el que se haya logrado constatar tanto en los mesones de la citada radiación (5), como en los obtenidos artificialmente (6) una variación de la masa que oscila aproximadamente entre 200 y 1.000 veces la del electrón, pareciendo que la masa mínima citada se manifiesta como unidad, siendo las demás múltiplos de ella. A cada masa corresponde, como es natural, un distinto momento magnético. Es interesante la explicación teórica que Barnothy (7) ha sugerido de la existencia de estas distintas clases de mesones, y me propongo en otra ocasión ocuparme de ella. Eddington, por lo demás, también los previó en *F. T.* (cap. 104).

Entre el electrón y el positón, únicas partículas de esta categoría conocidas con seguridad (si no se considera al fotón como

(1) J. A. Wheeler: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 48, 221 (1946).
(2) E. A. Hylleraas: *Phys. Rev.*, 71, 491 (1947).
(3) Cif. J. Sancho, *loc. cit.*
(4) G. P. S. Occhialini y C. F. Powell: *Nature*, 161 (4.093), 551 (1948).
(5) W. E. Benham: *Nature*, 160, 160 (1947); 161, 93 (1948).—L. Leprince-Ringuet y M. L'Heritier: *J. Phys. Radium* (Ser. 8), 7, 66 (1946).—C. F. Powell y S. Rosenblum: *Nature*, 161 (4.091), 475 (1948).
(6) S. Lattimore: *Nature*, 161, 519 (1948).
(7) G. P. S. Occhialini y C. F. Powell, *loc. cit.*

partícula), y el protón (1) y el neutrón, parecía mediar una diferencia de masa que representaba un salto brusco. El establecimiento con seguridad de mesones de masa intermedia viene a llenar esta laguna, colocando todas estas partículas en un cierto escalonamiento. La nomenclatura corriente hoy día quiere que en la misma categoría de partícula elemental en que colocamos al núcleo del hidrógeno coloquemos al del helio y que aquí nos paremos, y todos los demás núcleos tengan que ser considerados aparte, como partículas compuestas. La T. U., por el contrario, las coloca a todas en el mismo pie de igualdad conceptual, es decir, que establece que sus diferencias son meramente cuantitativas de masa, carga y spin.

Todo el problema del desarrollo ulterior de la T. U. consiste en que con estas tres únicas variables pueda dar cuenta de los complejos resultados experimentales que a vista de pájaro hemos reseñado. Tiene en su favor el que no se le pueda pedir que llegue a interpretar en todo su detalle todos los datos de la experiencia, pues puede muy bien no llegar a ello por dificultades simplemente de expresión analítica. Con que pueda concebirse la posibilidad de la explicación, basta; el que se encuentre o no, podrá depender de la habilidad de los físico-matemáticos en hallar las ecuaciones de onda que relacionen vectores y tensores pertinentes en un espacio-tiempo más o menos complejo.

A priori, no impondremos más que una ley que es la fundamental de la T. U. y que creo que puede enunciarse de la siguiente manera:

Las partículas elementales (comprendiendo entre ellas a los núcleos atómicos y a los fotones emitidos o absorbidos) pueden transformarse unas en otras, conservándose siempre la energía (en forma de tal o de su equivalente relativista en masa), la carga y el momento o spin.

Concluiré este trabajo diciendo que creo llegado el momento en que la teoría unitaria del núcleo, como hipótesis de trabajo (tá-

(1) Los astrofísicos, en estos últimos años, parecen haber demostrado en el espectro continuo solar la existencia del ión H^- (átomo de hidrógeno más un electrón), al que CHANDRANKHAR y CHALONGE parecen atribuir toda la absorción fotoesférica. Se habla (WILDT) también del ión H_2^+. Si estos casos fuesen comprobados, parece que su interpretación no tendría nada que ver con la estructura del núcleo, sino con la del conjunto de éste y los electrones K. Quizá también se insinúe aquí la existencia de un universo con partículas elementales de carga negativa, del que se ha hablado ya mucho.

citamente implicada en toda la terminología de la física nuclear) puede y debe reemplazar a la teoría nucleónica corriente hoy día, no sólo porque no exige una microestructura del núcleo, que creo haber demostrado que es una hipótesis no tan sólo gratuita, sino innecesaria, sino porque expresa el hecho fundamental de que las partículas del orden dimensional 10^{-13} cm. deben ser consideradas como entidades simples, hecho que nos ha permitido llegar a consecuencias de orden práctico tan importantes como la limitación del sistema periódico a 96 elementos.

Barcelona, junio 1948.

Instituto de Astrofísica de París.
Laboratorio espectroquímico del autor:
Barcelona (Provenza, 293).

70. POTENCIALES DE CUERPOS OXIDANTES. V. CONSIDERACIONES TEORICAS, *por* A. Ríus y R. de Castro.

SUMMARY

In this paper the authours consider the results obtained in measuring potentials of oxidising substances from a theoretical point of view, and demonstrate the impossibility of explaining these results as a consequence of the liberation of oxygen throug the decomposition of these substances, while trying to explain them as the result of the concentration of the electrons in the electrolye, which is different from that which exists in the metal.

Explicados con suficiente detalle en los trabajos anteriores los hechos experimentales, trataremos en éste de situar los que nos parecen más interesantes en el encasillado científico de los dominios de la Electroquímica.

En la figura 1.ª hemos representado las rectas experimentales que representan la relación entre el potencial del electrodo y el exponente de hidrógeno de las disoluciones a que corresponden para el MnO_4K, el NO_2Na y el $Fe(CN)_6K_3$. En la misma figura representamos la recta correspondiente al hidrógeno, con el coeficiente angular 59 mv/pH, cómo puede obtenerse experimentalmente con exactitud, y la del oxígeno molecular, que, como es sabido, no es asequible a la experimentación de un modo reproducible. Los potenciales hallados son siempre inferiores a los teóricos, y se llega a ellos después de una lenta evolución del potencial. La recta representada en la gráfica es la que se calcula a partir del potencial reversible del oxígeno, 1,24 voltios referido al electrodo de hidrógeno, que es el exigido por la energía libre en la formación del agua a partir de sus elementos.

El potencial del MnO_4K en la región ácida se halla unos 100 milivoltios por encima del correspondiente al oxígeno. Si aceptásemos que el potencial del permanganato-ión fuese debido al oxígeno por él producido, como han aceptado muchos investigadores, se calcula fácilmente la presión de oxígeno a que debía equivaler. En efecto, el potencial reversible de un electrodo de este gas debe obedecer a la ecuación:

$$E_{O_2} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln [OH^-] + \frac{RT}{4F} \ln [O_2]$$

y, por tanto, cada vez que la concentración del oxígeno o su presión aumentase diez veces, el potencial debería aumentar $\frac{59}{4} = 14{,}7$ milivoltios, y los 100 milivolt. por encima del potencial correspondiente a la presión de una atbósfera, equivaldrían a 10^7 atmósferas para la presión del oxígeno en las disoluciones muy diluídas que hemos investigado, lo cual carece en absoluto de sentido físico y nos permite asegurar que los potenciales de los oxidantes no son debidos al oxígeno que pueda formarse por su descomposición.

Los potenciales observados por nosotros con los oxidantes estudiados representados como función del exponente de hidrógeno determinan rectas con coeficientes angulares no muy distintos del conocido para el hidrógeno. En el caso del MnO_4K la concordancia es muy grande. Cómo se puede llegar a este coeficiente angular por consideraciones teóricas basadas en hipótesis muy distintas, trataremos de explicar nuestro punto de vista y justificarlo a partir de los resultados que hemos expuesto anteriormente.

Puesto que el potencial de un electrodo es una manifestación de diferencia de cargas eléctricas y todos los químico-físicos están de acuerdo en aceptar en la fase que constituye el electrodo una densidad de carga negativa o una actividad de los electrones, nos parece que, al considerar la fase electrólito o la segunda armadura del condensador que los electroquímicos están acostumbrados a ver en todos los fenómenos electrolíticos, lo más sencillo es aceptar en ella la presencia de cargas eléctricas y atribuir a su concentración o actividad el segundo nivel eléctrico, que, junto con el del electrodo, determina la diferencia de potencial. Aceptada esta idea, cabe la posibilidad de atribuir el nivel eléctrico tanto a cargas positivas elementales, que serían los positrones o hidrogeniones no solvatados, como a las cargas eléctricas de los electrones.

La disociación del agua

$$H_2O = OH^- + H^+$$

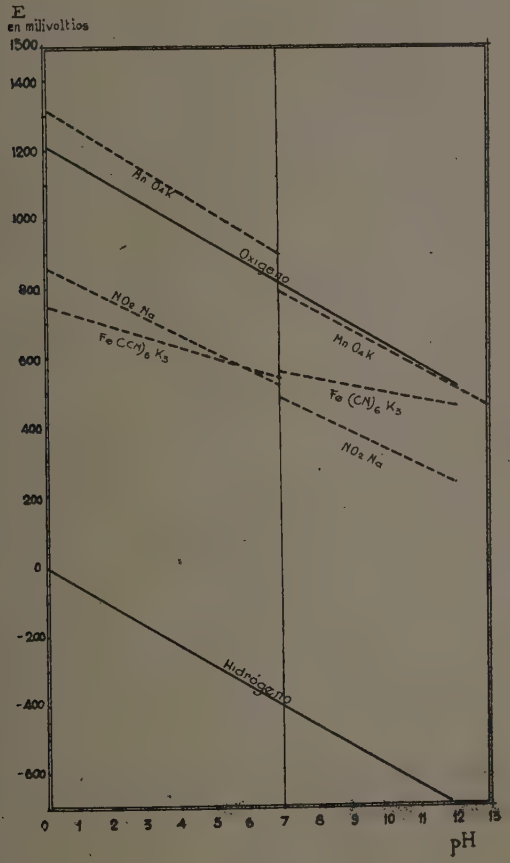
da positrones. Por otra parte, los enlaces atómicos son debidos a electrones, y su labilidad y los equilibrios a que la misma da lugar presuponen cierta libertad de los electrones y permiten atribuirles una actividad. Si llamamos a_e^c a la actividad de los electrones en el metal y a_a^c a la actividad de los electrones en la disolución, la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrólito se podrá expresar por la fórmula:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_e^e}{a_d^e} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_d^e \qquad [1]$$

ya que a_d^e debe considerarse como constante características del metal que constituye el electrodo.

En una disolución de yodo, el equilibrio

$$\tfrac{1}{2} I_2 + \Theta = I^-$$



determina una actividad electrónica y, con ella, un potencial que, según la ecuación [1], no depende del exponente de hidrógeno de la disolución, de acuerdo con los resultados experimentales que antes hemos expuesto.

En los demás electrodos estudiados, el potencial, por el contrario, debe depender de la concentración de los iones OH^- y H^+. En efecto, para el caso más fácil de representar, es decir, para el ferricianuro potásico, el equilibrio entre este cuerpo y los electrones toma la forma:

$$Fe(CN)_6K_3 + KOH + \Theta = Fe(CN)_6K_4 + OH^-$$

y al introducir en [1] el valor de σ_d^e deducido de este equilibrio, llegaremos forzosamente a una fórmula en la que intervendrá el término $+\frac{RT}{F}\ln[OH^-]$ ó $-\frac{RT}{F}\ln[H^+]$, y el potencial deberá disminuir en 59 milivolt. cada vez que el exponente de hidrógeno aumente en una unidad.

Otro término que aparece, como es bien conocido por la fórmula de Peters, es:

$$+\frac{RT}{F}\ln\frac{[Fe(CN)_6K_3]}{[Fe(CN)_6K_4]}$$

Puede demostrarse fácilmente que la variación de E, causada por una modificación del cociente ferri/ferrocianuro, debería ser máxima cuando es nula la concentración de uno cualquiera de ellos. Sin embargo, es un hecho conocido que la fórmula de Peters no se cumple cuando aquella relación es muy grande o muy pequeña (1).

Nuestros experimentos con ferricianuro exento de ferrocianuro deberían haber dado un potencial infinito. Por otra parte, los electrodos de MnO_4K y de NO_2Na dan un potencial prácticamente independiente de la presencia de los productos posibles de la reducción de los mismos, todo lo cual hace pensar que en estos potenciales no influyen los cuerpos que se hallan a muy pequeñas concentraciones y que el potencial de una especie química pura, a pesar de la fórmula de Peters, tiene un valor finito y determinado.

Los coeficientes angulares de nuestras rectas E — pH son bastante próximos a los exigidos por la teoría con el MnO_4K y con el NO_2Na. Con el $Fe(CN)_6K_3$ la divergencia es ya notable. Este hecho, junto con la modificación del potencial a lo largo del tiempo, la influencia de la agitación y el estado superficial del electrodo, etc., hacen creer que en el potencial intervienen otros factores y que las explicaciones de estos últimos hechos dadas por los químico-físicos que han estudiado el fenómeno de la corrosión me-

tálica son aceptables. Citadas ya las fuentes biobliográficas correspondientes, no consideramos necesario insistir sobre este aspecto de nuestro trabajo.

Queremos llamar la atención sobre la discontinuidad de las líneas E — pH al pasar de la región al calina a la ácida y atribuirla a que, en la primera, el potencial depende principalmente de la concentración de los iones OH^-, en tanto que en la segunda son los iones H^+ los que intervienen en el equilibrio, lo que está de acuerdo con la idea sostenida por uno de nosotros (2), según la cual las reacciones electroquímicas están determinadas cualitativamente por los componentes que abundan en el electrólito y no por los cuerpos que se hallan a concentraciones extremadamente pequeñas.

En la discontinuidad de estas líneas aparece otro hecho al que atribuimos importancia. En efecto; la porción correspondiente a la región alcalina aparece como desplazada más o menos paralelamente hacia potenciales más altos o más bajos que la porción desarrollada en la región ácida y justamente en el sentido en que varía el poder oxidante del cuerpo considerado al pasar de la alcalinidad a la acidez. Es bien sabido que los nitritos no manifiestan poder oxidante más que en la región ácida para exponentes de hidrógeno inferiores a 7, y en la figura 1.ª puede observarse que la recta correspondiente a esta región está desplazada unos 35 milivoltios hacia los potenciales más positivos. Otro hecho bien conocido es que el poder oxidante de los ferricianuros sólo se manifiesta en medio alcalino, y también en este caso la recta E — pH para la región de pH superior a 7 está por encima de la prolongación de la misma recta en la región ácida. Finalmente, las rectas correspondientes al MnO_4K están desplazadas obedeciendo a la misma ley. Por lo tanto, puede afirmarse que el poder oxidante de un cuerpo como función del exponente de hidrógeno se refleja perfectamente en la marcha del potencial que comunica al electrodo de platino.

Otro hecho de los observados que exigen atención especial es la independencia que prácticamente existe entre el potencial y la concentración del oxidante, ya que las pequeñas variaciones de aquél al variar considerablemente ésta, no obedecen a ninguna de las fórmulas a que se puede llegar teóricamente a partir de las hipótesis sobre el origen del potencial generalmente admitidas. Si

aceptamos como origen de los potenciales la actividad de cargas eléctricas elementales, el hecho puede tener una explicación. En efecto; junto al equilibrio entre electrones y el oxidante, en medio acuoso, no pueden pasarse por alto los equilibrios equivalentes:

$$H_2O + \Theta = H + OH^-$$
$$H_2O + \Theta = H^+ + \tfrac{1}{2}O_2$$

y, por tanto, la actividad de las cargas eléctricas no puede traspasar ciertos límites, fuera de los cuales el oxidante debería descomponerse con desprendimiento de oxígeno, o el reductor debería producir hidrógeno. El agua, en virtud de los equilibrios anteriores, actúa como un amortiguador de la actividad de las cargas eléctricas, impidiendo una modificación amplia de la misma, del mismo modo que la acidez de una mezcla de ácido acético y acetato no se modifica proporcionalmente a la cantidad de ácido fuerte que se le añada diferente al acético.

Sevilla, mayo de 1948.

Laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad.

BIBLIOGRAFIA

(1) D. Bezier: *Compt. Rend.*, 216, 798 (1943).
(2) A. Ríus: Discurso de recepción a la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 1943.

1. APLICACIONES DE SULFITOS Y SULFATOS EN ANALISIS QUIMICO. V. SEPARACIONES DEL ION COBRE (II) DE LOS ALCALINO-TERREOS Y DEL PLOMO (II). SEPARACIONES CUANTITATIVAS,

por T. GASPAR Y ARNAL *y* A. MATESANZ ROJO.

- SUMMARY

Continuing our work on the use of sodium sulfite as a precipitating agent or a certain number of kations in different media, in the present paper we give the solution to the problem of the separation of copper from calcium.

As is already known, the problem of the separation of copper from calcium, whem ammonium oxalate is used, presents certain difficulties which Reynoso has pointed out. We have, however, solved the problem using the abovementioned reagent and, at the same time, we have proved the efficiency of the method by means of gravimetric quantitative determinations which give correct results.

We used a hydroalcoholic ammoniacal-ammonium medium. The concentration of the 96° alcohol was 60 %.

The method was made extensive to the separation of copper from strontium; of copper from barium; and of copper from lead. The results obtained in the quantitative determinations are satisfactory. However, if a greater precision be desired, a double precipitation should be made.

It was the copper (II) ion that was separated off all throughout the preceding investigations.

En el segundo de los trabajos publicados sobre *Aplicaciones de sulfitos y sulfatos en Análisis químico*, por uno de nosotros (T. Gaspar y Arnal) (1), en colaboración con J. M.ª Poggio Mesorama y Rodríguez Calleja, se exponen los resultados obtenidos en la separación de los iones Bi (III) y Cu (II) en la serie de precipitaciones hechas, empleando como reactivo el sulfito sódico en medio hidroalcohólico del 70 %.

La presente exposición se refiere a las investigaciones realizadas para la separación de los iones Cu (II) de los alcalino-térreos y del plomo (II).

La separación del ión cobre bivalente de los de los alcalino-térreos se realiza en forma general por el SH_2, según es sabido.

Había una posible separación de los iones cúpricos de los de calcio por medio de los oxalatos alcalinos, que en principio presentaba las características más favorables. Sin embargo, la experiencia demostró ocurrían hechos no previstos que hacían fuera rechazable el método.

En el año 1849 (2) publicó Reynoso una observación llamando la atención de que el oxalato cálcico se descompone en una disolución de sal cúprica, generalmente, por la formación de oxalato de cobre y una sal soluble de calcio.

El hecho se extiende con más o menos amplitud cuando se hierve el precipitado, en suspensión, en presencia de disoluciones de sales de plata, plomo, cadmio, cinc, níquel, cobalto, estroncio y bario, formándose sales solubles de calcio y un precipitado de oxalato del catión perjudicial.

Erdheim (3) solventa la dificultad de la presencia de los cationes no alcalino-térreos, agregando al problema citrato amónico (4).

Para separar el cobre de los alcalino-térreos, aparte del procedimiento corriente del empleo del SH_2, Esolman y Makowka (5) preconizan la formación de acetiluros de cobre por medio del acetileno.

Nosotros, empleando el sulfito sódico, creemos haber resuelto el problema, y además extendido la separación del cobre bivalente a la de los de estroncio, bario y plomo. Naturalmente que el cobre no se ha de encontrar al estado de sulfato.

Parte experimental

La separación se fundamenta en la distinta solubilidad de los sulfitos de estos metales, en medios hidroalcohólicos y condiciones adecuadas.

Solubilidades del precipitado obtenido con sales cúpricas y sulfito sódico en distintos medios.

Conocida ya la insolubilidad de los sulfitos de calcio, estroncio, bario y plomo, según los trabajos de uno de nosotros (T. Gaspar y Arnal), en colaboración con J. M. Poggio (6), nos interesa especialmente conocer la solubilidad del precipitado formado por la sal de cobre con el sulfito, en las condiciones en que los otros se precipitan ya cuantitativamente: medios hidroalcohólicos a partir del 50 % de alcohol.

Se hicieron numerosos ensayos, siendo difícil fijar límites, pues en estos medios hidroalcohólicos el compuesto de cobre presenta tendencia a la formación de disoluciones sobresaturadas, de las que muy lentamente, a veces al cabo de una, dos y tres horas, precipita. Se inicia este precipitado en forma de finísimos cristales brillantes en suspensión, que aumentan de tamaño y se depositan en el fondo. Se favorece, en forma considerable, una precipitación más rápida por agitación.

Por esto, y por la presencia de sulfato sódico en el sulfito empleado, los números que a continuación damos sólo tienen un carácter orientador para las separaciones cuantitativas a realizar.

	% Alcohol	Solubilidad en 100 c. c.
Solubilidad en medios hidroalcohólicos	50 %	0,6 grs.
	60 %	0,45 »
	65 %	0,38 »
Solubilidad en medios hidroalcohólicos calentando en presencia de sales amónicas	50 %	1,4 grs.
	60 %	1,0 »
	65 %	0,85 »

Donde se ve que la solubilidad disminuye notablemente con la mayor concentración alcohólica y aumenta calentando en presencia de sales amónicas.

Ello se ha confirmado en las determinaciones porque, al filtrar en caliente, se originaban opalescencias al enfriarse los líquidos de la filtración, lo que obligó a formar el complejo con amoníaco, eliminando la dificultad y aumentando la solubilización del cobre (II).

Sin embargo, en las determinaciones se ha encontrado diferencia suficiente de solubilidad para la separación, operando en caliente y sólo en presencia de sales amónicas. Hemos preferido hacerlo así hasta cierta fase del proceso, porque el complejo amoniacal parece es de más difícil eliminación del precipitado.

Ha dado, en cambio, buen resultado emplear, disoluciones hidroalcohólicas amoniacales diluídas, en los últimos lavados, cuando ya ha sido eliminada la casi totalidad del cobre, para hacer desaparecer los restos de éste, sirviéndonos el color azul de indicador.

Separaciones cuantitativas. Resultado de las determinaciones.

Las condiciones más ventajosas de precipitación de los sulfitos de Ca, Sr, Ba y Pb (II) para separarlos del cobre (II), son las indicadas en la técnica operatoria expuesta por T. Gaspar y Arnal y J. M. Poggio (7), fijándose el tanto por ciento de alcohol en 55-60 % en presencia de sales amónicas, y realizando la precipitación y filtración en caliente.

El volumen de las soluciones en que se efectuó la precipitación fué de 140-160 c. c., y contenían 15 c. c. de $ClNH_4$. 2N. Se tomaron muestras de 10 y 20 c. c. ó de 5 y 10 c. c., según la concentración de las sales alcalino-térreas.

Se hicieron precipitaciones sobre disoluciones que contenían en disolución solamente sal alcalino-térrea, y otras que también tenían disueltas sales amónicas, para poder comparar con las en que se efectuaba la separación del cobre. La sal empleada de este elemento fué el nitrato, y en la misma can-

tidad, 5 c. c. de disolución al 18 %, lo mismo con las muestras de sal alcalino-térrea de 10 c. c. que de 20 c. c.

En el caso del plomo, se evitaron los cloruros, agregando NO_3NH_4, en lugar del $ClNH_4$. Los lavados efectuados en caliente se continuaban hasta la desaparición del color verde en el precipitado y en el papel de filtro. Si se hacían lavados con disoluciones amoniacales diluídas en la última fase, como decimos anteriormente, el color hacía de indicador.

No obstante, para investigar los restos de cobre en los líquidos filtrados se emplearon como reactivos el $S(NH_4)_2$ y el ferrocianuró potásico, además del amoníaco. Los resultados fueron completamente satisfactorios. Al emplear el ferrocianuro potásico, como es natural, previamente hay que acidificar. Lo mismo hay que hacer en el caso de emplear el sulfuro amónico.

Resultados:

Separación de Cu^{++} y Ca^{++}

Orden de las disoluciones agregadas	Gramos de SO_4Ca de 10 c. c. de Cl_2Ca	Gramos de SO_4Ca de 20 c. c. de Cl_2Ca
a) Cl_2Ca, solo	0,2348 0,2341	0,4690 0,4695
b) $Cl_2Ca + ClNH_4$	0,2339 0,2347	0,4697 0,4702
c) $Cl_2Ca + ClNH_4 + (NO_3)_2Cu$	0,2350 0,2353	0,4707 0,4709

Separación de Cu^{++} y Sr^{++}

Orden de las disoluciones agregadas	Gramos de SO_4Sr de 10 c. c. de Cl_2Sr	Gramos de SO_4Sr de 20 c. c. de Cl_2Sr
a) Cl_2Sr, solo	0,1555 0,1549	0,3128 0,3121
b) $Cl_2Sr + ClNH_4$	0,1563 0,1557	0,3117 0,3117
c) $Cl_2Sr + ClNH_4 + (NO_3)_2Cu$	0,1569 0,1567	0,3721 0,3131

Separación de Cu^{++} y Ba^{++}

Orden de las disoluciones agregadas	Gramos de SO_4Ba de 10 c. c. de Cl_2Ba	Gramos de SO_4Ba de 20 c. c. de Cl_2Ba
a) Cl_2Ba, solo	0,1857 0,1841	0,3724 0,3730
b) $Cl_2Ba + ClNH_4$	0,1856 0,1859	0,3719 0,3719
c) $Cl_2Ba + ClNH_4 + (NO_3)_2Cu$	0,1869 0,1850	0,3731 0,3733

Separación de Cu^{++} y Pb^{++}

Orden de las disoluciones agregadas	Gramos de SO_4Pb de 5 c. c. de $(NO_3)_2Pb$	Gramos de SO_4Pb de 10 c. c. de $(NO_3)_2Pb$
a) $(NO_3)_2Pb$, solo	0,1678 0,1681	0,3377 0,3359
b) $(NO_3)_2Pb + NO_3NH_4$	0,1682 0,1673	0,3363 0,3363
c) $(NO_3)_2Pb + NO_3NH_4 + (NO_3)_2Cu$	0,1691 0,1689	0,3369 0,3371

Estos resultados señalan una concordancia satisfactoria.

Quizá se acuse, algunas veces, una ligera diferencia, por exceso, en precipitados obtenidos estando presente el cobre, pero esta diferencia queda siempre por bajo del 0,5 %. En determinaciones hechas en los primeros ensayos se pudo comprobar que esta diferencia tiende a aumentar cuando se obtienen masas grandes de precipitados (sin duda, por lavados defectuosos); por eso recomendamos no se llegue a precipitados mayores de 0,5-0,6 grs.

En el caso de la separación del plomo, a veces aparecía al calentar una coloración amarilla pardusca dentro del precipitado; pero este hecho no constituye un obstáculo para la determinación, pues se solubiliza y separa fácilmente, empleando, para lavar el precipitado, disolución amoniacal caliente.

En todos los casos resulta conveniente una doble precipitación, realizándose una separación fraccionada.

Conclusiones

1.ª Se ha hecho la separación de los iones de cobre (II) y calcio, en medio hidroalcohólico amónico-amoniacal, utilizando como reactivo precipitante el SO_3Na_2 en solución.

2.ª Los resultados de las determinaciones cuantitativas gravimétricas de la separación son correctos.

3.ª Se ha hecho la separación de los iones de cobre (II) y estroncio, en medio hidroalcohólico amónico-amoniacal, utilizando como reactivo precipitante el SO_3Na_2 en solución.

4.ª Los resultados de las determinaciones cuantitativas gravimétricas de la separación son correctos.

5.ª Se ha hecho la separación de los iones cobre (II) y bario, en medio hidroalcohólico amónico-amoniacal, utilizando como reactivo precipitante el SO_3Na_2 en solución.

6.ª Los resultados de las determinaciones cuantitativas gravimétricas de la separación son correctos.

7.ª Se ha hecho la separación de los iones cobre (II) y plomo (II), en medio hidroalcohólico amónico-amoniacal, utilizando como reactivo precipitante el SO_3Na_2 en solución.

8.ª Los resultados de las determinaciones cuantitativas gravimétricas de la separación son correctos; y

9.ª En todos los casos indicados, para conseguir resultados más exactos, conviene hacer una doble precipitación.

Sección de Química Inorgánica del Instituto «Alonso Barba». Universidad de Valladolid.

Bibliografía

(1) T. Gaspar y Arnal, J. M. Poggio Mesorama y H. Rodríguez Calleja: An. de Fis. y Quim., 422-423.
(2) Reynoso: *A. Cr.*, 1849.
(3) Erdhim: *E. Roerniki. Chem.*, 1933.
(4) *Ibid., ibid.*
(5) Esolman y Makuwka: *Fr.*, 46 (1907).

2. APLICACIONES DE SULFITOS Y SULFATOS EN ANALISIS QUIMICO. VI. SEPARACIONES DEL ION MAGNESIO, DE LOS ALCALINO-TERREOS Y DEL PLOMO (II). SEPARACIONES CUANTITATIVAS, *por* T. Gaspar y Arnal y A. Matesanz Rojo.

SUMMARY

In the present paper we give notice of the solubilities of the sulfites of magnesium, calcium, strontium, barium and lead (II) in different media.

The resulted obtained in a hydroalcoholic ammoniacal-ammonium medium, have enabled us to separate magnesium from calcium; magnesium from strontium; magnesium from barium and magnesium from lead (II).

We used a 96° alcohol at a concentration of 60 %.

The separations achieved are, in every case, quantitative, as was proved by the gravimetric determinations carried out.

The insoluble sulfites were transformed into sulfates, which were then weighed to constant weight after calcination, following the technique of G. Gaspar y Arnal and J. M. Poggio published in the Anales in 1947.

To obtain more exact results a double precipitation is advised.

Las determinaciones de las solubilidades de los sulfitos de calcio, de estroncio, de bario y de plomo (II), en distintos medios, nos ha llevado a las separaciones de estos cationes del magnesio en forma satisfactoria.

Para la separación de los iones calcio y magnesio, Carron (1) dió el siguiente procedimiento: «La disolución de calcio y magnesio (cloruros), que puede contener una cantidad de $ClNH_4$ y amoníaco, se concentra hasta 60-80 c. c. y se agregan algunas gotas de ClH diluído (la solución debe quedar ligeramente alcalina), añadiéndose después 20 c. c. de disolución de bisulfito amónico puro libre de hierro y de calcio), o si no, bisulfito sódico, y se calienta a 90°. Después de un corto tiempo se forma un precipitado cristalino, luego se agregan 20 c. c. de amoníaco (D=0,87) y se deja en reposo media hora. Se filtra y se lava el precipitado con agua amoniacal y se deseca a 100°; el filtrado se puede tratar por una pequeña cantidad de $SO_4(NH_4)_2$. El método es empleado en presencia de Zn, Ni y Co. El Ng se puede investigar en el filtrado después de eliminar el sulfito, etc.»

Entre las separaciones indicadas y algunas muy practicadas de calcio y magnesio se hallan las siguientes:

I.—Con el wolframato sódico (II).

II.—Con disolución de sacarosa (II).

III.—Con O-oxiquinolina (IV).

IV.—Con ácido sulfúrico, en medio alcohólico (V).

V.—Con oxalato amónico (VI).

Parte experimental

La separación que presentamos del ión magnesio de los alcalino-térreos y del plomo (II) se fundamenta en la distinta solubilidad de los sulfitos de estos cationes, en medios hidroalcohólicos y en condiciones adecuadas.

Solubilidad del sulfito magnésico

1.° *Solubilidad en el agua.*—Según los ensayos hechos, no es muy grande. Alrededor de 0,8 grs. de SO_3Mg % (algunos tratadistas señalan 1,25 grs. de $SO_3Mg \cdot 6H_2O$ % a 15°).

2.° *Solubilidad en medios hidroalcohólicos.*—Se ha podido comprobar que disminuye grandemente al aumentar el tanto por ciento de alcohol.

Alcohol en la mezcla hidroalcohólica	Solubilidad en 100 c. c.
30 %	0,6 grs.
40 %	0,5 »
55 %	0,35 »

De estos datos se puede deducir que las separaciones del SO_3Mg, especialmente del SO_3Ca, no se presentan fáciles utilizando únicamente los medios hidroalcohólicos. Al 50 %, la precipitación del sulfito cálcico empieza a ser cuantitativa, pero también el sulfito magnésico es mucho menos soluble, por lo que es necesario agrandar las diferencias. Se consigue el aumento por la presencia de sales amónicas y amoníaco, que incrementan la solubilidad del SO_3Mg.

3.° *Solubilidad en medios hidroalcohólicos en presencia de sales amónicas y amoníaco.*—Como sal amónica se empleó el cloruro, excepto en el caso del plomo (II), que se utilizó el nitrato amónico. Las cantidades eran de 8-10 c. c. de $ClNH_4$ en solución 2 N y 1 c. c. de amoníaco concentrado por 100 c. c. de solución.

Estas solubilidades fueron, aproximadamente:

Alcohol	Solubilidad en 100 c. c.
50 %	1,5 grs.
55 %	1,2 »
65 %	1 »

Estos ensayos de solubilidades no tienen más valor que el de orientadores. Los tantos por cientos de alcohol se refieren a volúmenes de alcohol de 96°, siendo el resto agua. El sulfito sódico empleado tenía bastante cantidad de sulfato sódico.

Solubilidades de los sulfitos de Ca, Sr, Ba y Pb (II)

La solubilidad en agua ha sido estudiada por distintos experimentadores. En medios hidroalcohólicos fueron determinadas por uno de nosotros (T. Gaspar y Arnal), en colaboración con J. M. Poggio (7).

La solubilidad en presencia de sales amónicas y amoníaco fué ensayada por nosotros, comprobando que a partir de medios hidroalcohólicos al 50 %, la precipitación, en todos los casos, se hace ya cuantitativa. La investigación en los líquidos filtrados se hizo con los reactivos más utilizados para investigar el bario, estroncio, calcio y plomo (II), es decir, SO_4H_2 para Ba y Sr, oxalato amónico para el Ca y $S(NH_4)_2$ para el plomo (II).

En el caso del plomo (II) hay que tener en cuenta que se precipita una sal básica blanca. De todos modos, queda separado cuantitativamente. En el medio alcohólico del 50 %, la filtración proporciona un líquido que, con el $S(NH_4)_2$, produce una ligera coloración pardo-amarillenta, despreciable gravimétricamente.

Con el bario y estroncio, la precipitación es cuantitativa con concentraciones alcohólicas algo inferiores al 50 % de alcohol; en cambio, se precisa una concentración mayor para el Ca y Pb (II). En ausencia de sales amónicas, para el plomo (II) es suficiente la de 50 % (8).

Separaciones cuantitativas. Resultados de las determinaciones

De todas las consideraciones anteriores se puede deducir que las condiciones más ventajosas de una separación cuantitativa del magnesio, de los alcalino-térreos y del plomo (II), son las de un medio hidroalcohólico al 55-60 % de alcohol en presencia de sales amónicas y amoníaco. Esto fué confirmado experimentalmente.

La técnica de las determinaciones de los alcalino-térreos y Pb (II), en presencia del Mg, del que se separa, es la misma en lo que se refiere a procedimientos de precipitación, filtración, sulfatación, etc., que al determinar estas sales, por precipitación con SO_3Na_2, hizo uno de nosotros (T. Gaspar y Arnal), en colaboración con J. M. Poggio (9).

Se hicieron determinaciones de Ca, Sr, Ba y Pb (II) en presencia de Cl_2Mg, ($(NO_3)_2Mg$, en el caso del Pb (II)), en series, comparando con otras muestras carentes de Mg. De éstas, unas en las mismas condiciones de presencia de sales amónicas y amoníaco, y otras, sin éstos, para ver si tienen algún efecto solubilizador sobre los sulfitos de Ca, Sr, Ba y Pb (II).

Separación de Mg y Ca

Orden de las disoluciones agregadas	Gramos de SO_4Ca	
	10 c. c. de Cl_2Ca	20 c. c. de Cl_2Ca
a) Cl_2Ca, solo	0,2349	0,4708
	0,2345	0,4698
b) $Cl_2Ca + ClNH_4 + NH_3.H_2O$	0,2356	0,4728
	0,2351	0,4703
c) $Cl_2Ca + ClNH_4 + NH_3.nH_2O + Cl_2Mg$	0,2351	0,4719
	0,2349	0,4708

Separación de Mg y Sr

Orden de las disoluciones agregadas	Gramos de SO_4Sr	
	10 c. c. de Cl_2Sr	20 c. c. de Cl_2Sr
a) Cl_2Sr, solo	0,1561 0,1558	0,3120 0,3120
b) $Cl_2Sr+ClNH_4+NH_3.NH_2O$	0,1570 0,1564	0,3127 0,3130
c) $Cl_2Sr+ClNH_4+NH_3.NH_2O+Cl_2Mg$...	0,1568 0,1565	0,3131 0,3121

Separación de Mg y Ba

Orden de las disoluciones agregadas	Gramos de SO_4Ba	
	10 c. c. de Cl_2Ba	20 c. c. de Cl_2Ba
a) Cl_2Ba, solo	0,3739	0,7498
b) $Cl_2Ba+ClNH_4+NH_3.NH_2O$	0,3735	0,7508
c) $Cl_2Ba+ClNH_4+NH_3.NH_2O+Cl_2Mg$.	0,3741	0,7517
	5 c. c. de Cl_2Ba	10 c. c. de Cl_2Ba
a) Cl_2Ba, solo	0,1863	0,3730
b) $Cl_2Ba+ClNH_4+NH_3.NH_2O$	0,1867	0,3739
c) $Cl_2Ba+ClNH_4+NH_3.NH_2O+Cl_2Mg$.	0,1864	0,3743

Separación del Mg y Pb (II)

Orden de las disoluciones agregados	Gramos de SO_4Pb-[II]	
	10 c. c. de $(NO_3)_2Pb$ [I]	20 c. c. de $(NO_3)_2Pb$ [II]
a) $(NO_3)_2Pb$(II), solo	0,3370	0,6756
b) $(NO_3)_2Pb+NO_3NH_4+NH_3.nH_2O$	0,3365	0,6769
c) $(NO_3)_2Pb+NO_3NH_4+NH_3.nH_2O+(NO_3)_2Mg$...	0,3374	0,6744
	5 c. c. de $(NO_3)_2Pb$	10 c. c. de $(NO_3)_2Pb$
a) $(NO_3)_2Pb$, solo	0,1681	0,3360
b) $(NO_3)_2Pb+NO_3NH_4+NH_3.nH_2O$	0,1685	0,3363
c) $(NO_3)_2Pb+NO_3NH_4+NH_3.nH_2O+(NO_3)_2Mg$...	0,1687	0,3372

Las disoluciones sobre las que se hacían las precipitaciones con SO_3Na_2 eran de una concentración alcohólica del 60 %. El volumen total de disolución oscilaba entre 140 y 160 c. c.

Para esta disolución, la cantidad de sal amónica existente era de 15 c. c. de solución 2 N y 2 c. c. de amoníaco concentrado.

En todas las determinaciones en que se agregó Cl_2Mg, se añadió la misma cantidad, 10 c. c. (con un contenido, según determinación posterior, de 0,16 gramos de Cl_2Mg), lo mismo para la muestra de 10 c. c. que para la de 20 c. c. de sal alcalino-térrea.

En el caso de Pb (II), hubo que sustituir los cloruros por los nitratos, empleándose $(NO_3)_2Pb$, NO_3NH_4 y $(NO_3)_2Mg$ (también 10 c. c. de disolución al 10 %). Además, como decíamos que el amoníaco precipitaba sales básicas en el caso del Pb (II), se le agregó después de haber precipitado con el SO_3Na_2.

En general, podemos ver en todos los resultados obtenidos una concordancia muy satisfactoria que demuestra una buena separación de Mg de los otros cationes.

En los casos del Ba y del Pb (II), tuvimos en la primera serie (muestras de 20 c. c.) resultados menos concordantes, sin duda debido a un mal lavado, por ser muy grandes las masas de precipitados, como parece demostrar el que fuesen pequeños errores por exceso, y que con muestras de 5 y 10 c. c. en las segundas series, los resultados se hicieron correctos.

Debemos citar el hecho de que en general los sulfitos precipitados en presencia de Cl_2Mg eran más pulverulentos que los obtenidos estando éste ausente, pues de ordinario tienen un áspecto más coposo.

Para comprobar la separación se hizo una determinación de Mg en los líquidos filtrados procedentes de la separación del bario.

Al mismo tiempo, se determinaron directamente las cantidades de Mg en muestras iguales de 10 c. c. a las que se habían mezclado con el Cl_2Ba. Las determinaciones del Mg al estado de $P_2O_7Mg_2$ dieron los siguientes resultados:

	Primera serie	Segunda serie
Del Cl_2Mg separado del Ba	0,2009 grs.	0,2018 grs.
De 2 muestras de 10 c. c. de Cl_2Mg	0,2031 »	0,2027 »

De donde se deduce que las pérdidas de Cl_2Mg en la precipitación de separación son de un orden muy pequeño, en el caso de existir.

Como se agregaron, en todos los problemas de separación, iguales cantidades, 10 c. c. de la solución de Cl_2Mg, vemos que el Mg estaba mezclado en cantidades del mismo orden de magnitud que las muestras de Ca, Sr, Ba y Pb (II), de 5 y 10 c. c., y en proporción de la mitad con las muestras de 20 c. c.

Conclusiones

1.ª Se ha hecho la separación de los iones magnesio y calcio, en medio hidroalcohólico amónico-amoniacal, utilizando como reactivo precipitante el SO_3Na_2 en solución.

2.ª Los resultados de las determinaciones cuantitativas gravimétricas de la separación son correctos.

3.ª Se ha hecho la separación de los iones magnesio y estroncio, en medio hidroalcohólico amónico-amoniacal, utilizando como reactivo precipitante el SO_3Na_2 en solución.

4.ª Los resultados de las determinaciones cuantitativas gravimétricas de la separación son correctos.

5.ª Se ha hecho la separación de los iones magnesio y bario, en medio hidroalcohólico amónico-amoniacal, utilizando como reactivo precipitante el SO_3Na_2 en solución.

6.ª Los resultados de las determinaciones cuantitativas gravimétricas de la separación son correctos.

7.ª Se ha hecho la separación de los iones magnesio y plomo (II), en medio hidroalcohólico amónico-amoniacal, utilizando como reactivo precipitante el SO_3Na_2 en solución.

8.ª Los resultados de las determinaciones cuantitativas gravimétricas de la separación son correctos; y

9.ª En todos los casos indicados, para conseguir resultados más exactos, conviene hacer una doble precipitación.

Sección de Química Inorgánica del Instituto «Alonso Barba». Universidad de Valladolid.

BIBLIOGRAFIA

(1) Carron (E. C.): *Ann. Chim. Anal.*, 1912.
(2) Saint-Sernin: *A. A. C. V.*, 1915.
(3) Bernard y Ehrmaun: *C. W.*, 1876.
(4) Sehrman, Manes y Kramer: *Am. Soc.*, 1937.
(5) Chiryuski: *A. Fr.*, 1865.
(6) Hager: *H. F. C. H.*, 1881.
(7) T. Gaspar y Arnal y J. M. Poggio: An. Fis. y Quim., 1947.
(8) *Ibid., ibid.*
(9) *Ibid., ibid.*

73. APLICACIONES DE SULFITOS Y SULFATOS EN ANALISIS QUIMICO. VII, SEPARACIONES DEL ION CALCIO DE LOS DE BARIO, ESTRONCIO Y PLOMO (II) EN MEDIOS HIDROALCOHOLICOS NITRICOS, *por* T. GASPAR Y ARNAL *y* A. MATESANZ ROJO.

SUMMARY

Continuing our work on the utilization of sulfites and sulfates in analitical chemistry, in the present paper we give notice of some interesting results obtained when using solutions of sodium sulfite as a precipitating reagent for different ketions.

The reactions where carried out in a hydroalcoholic-nitric medium, using a 96° alcohol at a concentration of 60 %.

After making a careful study of the solubility of different sulfites in this medium, %e have reached the conclusion, in what concerns the quantities of nitric acid tdded to the hydroalcoholic medium, that when the HNO_3 concentration reaches 1.43 N, the calcium sulfite dissolves completely (for those salt concentrations employed in these experiments), white the sulfites of strontium, barium and lead (II) remain insoluble. The separation of calcium from strontium; of calcium from barium and of calcium from lead (II) hare been thus accomplished.

The interactions between nitric acid and ethyl alcohol (at the concentration employed) do not disturb these separations, when the method indicated abore is used.

El problema de la separación del ión calcio de los de estroncio y bario se presenta frecuentemente en los trabajos químicos. Modernamente también ocurre en relación con el plomo (II), con la ampliación de aplicaciones técnicas de aleaciones, en las que, junto con otros elementos, forman parte el plomo y el calcio, además de su coexistencia en diversos productos industriales y minerales.

Separaciones de calcio y estroncio

Entre los diversos procedimientos de separación de los iones calcio y estroncio se hallan:

1.° Separación de los nitratos por medio del alcohol absoluto (1) y con una mezcla, a partes iguales, de alcohol y éter anhidro.

2.° Separación de los nitratos por medio del alcohol amílico (2).

3.° Separación de los nitratos con alcohol isobutílico (3).

4.° Separación de los nitratos con ácido nítrico de $d = 1{,}42$-$1{,}46$ (4).

5.° Separación tratando los oxalatos con la mezcla de éter y alcohol (5).

6.° Separación de los oxalatos interponiéndolos en una disolución de sulfato potásico (6).

7.° Separación con disoluciones de sulfato amónico (7).

8.° Separación por precipitación conjunta con una mezcla de sulfato amónico y de oxalato amónico, y tratamiento subsiguiente del precipitado con ácido clorhídrico (8).

Separaciones de los iones calcio y bario.

Las separaciones de los iones calcio y bario más frecuentes son:

1.° Separación de los cloruros con alcohol absoluto.

2.° Separación de los nitratos con alcohol amílico.

3.° Separación de los nitratos con alcohol isobutílico.

4.° Separación de los nitratos con ácido nítrico.

5.° Separación de los cloruros con mezcla de ClH y éter.

6.° Separación precipitando el bario con cromato amónico (9).

7.° Separación precipitando el bario con ácido fluosilicílico (10).

8.° Separación precipitando el bario con ácido sulfúrico (11).

9.° Separación por precipitación con una mezcla de sulfato amónico y oxalato amónico y tratamiento subsiguiente con ClH (12).

10. Separación por precipitación con sulfato potásico y carbonato potásico (13).

11. Separación de los sulfatos con tiosulfato sódico (14).

12. Separación con el sulfato amónico.

Separación de los iones calcio y plomo (II)

El reactivo más usado para la separación de los iones calcio y plomo (II) es el sulfhídrico.

Separación cualitativa de los iones calcio, estroncio y bario

No debemos silenciar la separación cualitativa de los iones alcalino-térreos propuesta por J. J. D. Hindz (15), que, en resumen, dice:

«El sulfito sódico (solución concentrada y recientemente preparada) da, con las soluciones de sales báricas, un precipitado blan-

co de sulfito bárico SO_3Ba, que no es soluble en el ácido acético ni en el ClH diluído.

El sulfito sódico, en iguales condiciones que las antes mencionadas, precipita con las soluciones de sales de estroncio, neutras o acéticas, sulfito de estroncio blanco. No precipita con las soluciones clorhídricas.

El sulfito de sodio, en iguales condiciones, no da precipitado alguno con las soluciones de las sales cálcicas acidificadas con ácido clorhídrico o con el ácido acético.»

Las separaciones que nosotros hemos realizado de los iones calcio de los de estroncio, bario y plomo (II) son cuantitativas.

El medio de separación de los sulfitos respectivos es el nítrico hidroalcohólico.

Parte experimental

Fundamentamos el trabajo en la distinta solubilidad de los sulfitos en medios hidroalcohólicos al 60 % y una acidez nítrica determinada.

En los ensayos de solubilidad se pudo comprobar, como es natural, que son los resultados distintos, según se proceda:

Ensayos de solubilidad por precipitación en medio nítrico

La solubilidad en agua y medio nítrico conveniente es mucho mayor y no se precipitan los sulfitos de Ca, Sr, Ba y Pb (II), si no es a grandes concentraciones.

Ensayos de solubilidad por precipitación en medios hidroalcohólicos nítricos

Ya hemos dicho que el medio hidroalcohólico es del 60 % de alcohol (de 96 %).

Hacemos inicialmente un estudio comparativo de las solubilidades del SO_3Ca y SO_3Sr, en distintos medios nítricos, para ver si en alguno de ellos se encuentran diferencias suficientes para conseguir su separación cuantitativa.

Referimos todos los resultados a la solubilidad en 100 c. c. Dando para este volumen las solubilidades máximas de los SO_3Ca y SO_3Sr, la cantidad añadida de NO_3H (6,5 N) y la normalidad resultante.

c. c. de NO_3H 6.5 N	Normalidad del medio	Solubilidad del SO_2 Ca grs. % c. c.	Solubilidad del SO_3 Sr grs. % c. c.
2 c. c.	0,13 N	0,1 grs.	Insoluble
2 »	0,13 N	0,1 »	»
2,4 »	0,15 N	0,12 »	»
3,2 »	0,2 N	0,216 »	0,036
3,2 »	0,2 N	0,216 »	0,036

En estos ensayos vimos que en medios ácidos menores de 0,13 N (o sea, 2 c. c. de NO_3H, 6,5 N, en 100 c. c.) el SO_3Sr era insoluble por completo, pero a la vez el SO_3Ca sólo se disolvía 0,1 grs. en 100 c. c.

Aumentada la acidez en las de 0,13 N y 0,15 N, se mantenía insoluble el SO_3Sr, y se fija la solubilidad del SO_3Ca en 0,12 grs., solubilidad insuficiente para efectuar separaciones.

Si se aumenta más la acidez (a 0,2 N y aun más), se incrementa la insolubilidad del SO_3Ca, pero simultáneamente el medio empieza a influir también, retardando la precipitación del Cl_2Sr por el SO_3Na_2, quedando sin precipitar estroncio en forma de sulfito en cantidades de 0,03 grs. y mayores, si se sigue aumentando la acidez.

De todos estos ensayos, que sólo tienen un carácter orientador, se deduce que haciendo el medio ácido antes de la precipitación, no se puede encontrar suficiente diferencia entre las solubilidades de los SO_3Ca y SO_3Sr para efectuar su separación cuantitativa.

Esto se acentúa más por el hecho de que estas precipitaciones, en los casos límites estudiados de solubilidad del So_3Ca y del SO_3Sr, ocurren a veces con extraordinaria lentitud en estos medios ácidos. Pueden tardar una, dos y hasta ocho horas.

El comportamiento de los sulfitos de Ba y Pb (II) es análogo al de estroncio.

La reaccionabilidad del NO_3H en estos medios alcohólicos, que puede considerarse en frío, aparentemente, como escasa y que se hace mayor en caliente, nunca tuvo un efecto perjudicial sobre las determinaciones. A pesar de esto, sobre todo al final, en las determinaciones cuantitativas, limitamos lo más posible la calefacción en el b. m.

Solubilidad de los precipitados de sulfito de Ca, Sr, Ba y Pb (II), acidulando convenientemente con NO_3H en medios hidroalcohólicos

En estos ensayos, primeramente, se precipitaban los sulfitos en medio neutro. A continuación se añadía NO_3H (6,5 N) bien medido, hasta disolución completa, en el caso del SO_3Ca, o hasta acideces determinadas, en los de Sr, Ba y Pb (II).

Operando así, la solubilidad de estos sulfitos resulta mucho menor. Son necesarias acideces mayores para conseguir disolver por completo el SO_3Ca precipitado; pero alcanzadas éstas, se disuelve en grandes proporciones, mientras que los sulfitos de Sr. Ba y Pb (II) permanecen cuatitativamente insolubles, habiendo necesidad de forzar la acidez para que empiecen a solubilizarse en pequeñas proporciones.

Solubilidad del SO_3Ca en ácido nítrico en medios hidroalcohólicos

Al agregar NO_3H, 6,5 N, sobre los precipitados de SO_3Ca, resultantes de agregar SO_3Na_2 sobre Cl_2Ca, vemos que al llegar a una acidez determinada sobreviene la solubilización rápida total.

Como es lógico, para una misma cantidad de disolución de Cl_2Ca, la can-

dad de NO_3H necesaria para redisolver el precipitado aumenta con el exceso e SO_3Na_2 precipitante que se agregó.

Volvemos a repetir que los resultados de los ensayos en que se medían cuidadosamente las cantidades de Cl_2Ca, SO_3Na_2 y NO_3, H 6,5 N, los referimos, n todos los casos, a 100 c. c. de disolución.

Damos en gramos las cantidades de Cl_2Ca y SO_3Na_2 contenidas en las disoluciones agregadas (las de Cl_2Ca permanecieron fijas), y en gramos también la cantidad de SO_3Ca que posiblemente se ha precipitado.

Indicamos, por último, en el cuadro que sigue los c. c. de NO_3H 6,5 N que ueron necesarios para la solubilización completa de dichas cantidades de SO_3Ca y en relación también con el SO_3Na_2 en exceso existente (en el primer ensayo en defecto). Queda también indicada la normalidad resultante por a adición de las cantidades de NO_3H en 100 c. c.

Ensayo	Cl_2Ca gr %	SO_3Na_2 gr %	gr SO_3Ca resultante	NO_3H, 6,5 N c. c. para solubilizar	Normalidad
1.º	0,216	0,15	0,140	8 c. c.	0,5 N
2.º	0,216	0,25	0,220	17 c. c.	0,9 N
3.º	0,216	0,40	0,220	18 c. c.	1,17 N
4.º	0,216	0,60	0,220	22 c. c.	1,43 N

La necesidad de mayores cantidades de NO_3H en los casos de mayor exceso de SO_3Na_2, podría explicarse porque éste neutralizase parte del NO_3H, según

$$SO_3Na_2 + 2NO_3H \longrightarrow 2NO_3Na + SO_2 + H_2O,$$

ntes de ejercer su acción solubilizadora sobre el SO_3Ca.

Pero si esto fuera así, exclusivamente, bastarían cantidades equivalentes le NO_3H. Para cada mol de SO_3Na_2=126 grs., serían suficientes 1.000 c. c. de NO_3H2N, y para 0,126 grs., 1 c. c. de NO_3H2N, y en el caso de máximo exceso de SO_3Na_2 (4.º ensayo, 0,6 grs.), se necesitaría sólo 10 c. c. de NO_3H2N, mientras que en la práctica los 22 c. c. de NO_3H 6,5 N necesarios representan 70 c. c. de NO_3H 2N. Cantidades de NO_3H, éstas, muy desproporcionadas para atribuir su efecto a una reacción de este tipo equimolecular. Es muy posible tenga una influencia no despreciable el pH (concentración de iones H^+), que puede ejercer un papel parecido al que juega en la solubilización de los sulfatos de Ca, Sr, Ba y Pb (II), que suele explicarse por la formación de $(SO_4H)_2Ca$, más soluble, en el caso del Ca, que el SO_4Ca, así:

$$2SO_4Ca + 2NO_3H \longrightarrow (NO_3)_2Ca + (SO_4H)_2Ca\,;$$

también, según es sabido:

$$\left.\begin{array}{l}[1]\quad SO_4Ca \longrightarrow SO_4^{=} + Ca^{++}\\ [2]\quad NO_3H \longrightarrow H^+ + NO_3^-\end{array}\right\} \qquad [3]\quad SO_4^{=} + H^+ \longrightarrow SO_4H^-$$

Formación, en [3], de iones SO_4H^- que merman $SO_3^=$ de [1], que se desplaza hacia la derecha por la mayor concentración de iones H, originada por la acidez nítrica [2].

De manera semejante a estos casos se puede explicar la disolución del SO_3Ca, o sea, por la formación de $(SO_3H)_2Ca$, mucho más soluble, o por desplazamientos de equilibrios iónicos análogos:

[1] $SO_3Ca \longrightarrow SO_3^= + Ca^{+,+}$

[2] $NO_3H \longrightarrow H^+ + NO_3^-$

[3] $SO_3^= + H^+ \longrightarrow SO_3H^-$

Equilibrios posibles gracias al medio hidroalcohólico en que se opera (60 %), que frena la acción fuerte de los ácidos sobre los sulfitos (cuestión que merece atención especial), muy frecuentes de los medios acuosos, debiendo tener presente también la acción del NO_3H sobre el alcohol.

Solubilidad de los precipitados de los sulfitos de Sr, Ba y Pb (II) en ácido nítrico.

Se empezaron los ensayos con acidez nítrica igual a la que solubilizaba el SO_3Ca, comprobándose no tenía efecto sobre estos sulfitos.

Para estudiar mejor su insolubilidad, en ésta y en mayores acideces, se hicieron con todos estos sulfitos dos clases de ensayos:

1.° Producir en una serie de tubos de ensayo precipitados idénticos muy ligeros, resultantes de precipitar 0,2 c. c. de Cl_2Ca + 0,2 c. c. de SO_2Na_2, medidos cuidadosamente.

Estos precipitados ligeros, iguales en los tubos, acusaban fácilmente su disminución por solubilización al agregar distintas cantidades de NO_3H a dichos tubos y comparar los precipitados entre sí y frente a uno testigo, sin presencia de nítrico.

2.° Realizando precipitaciones más abundantes y con las concentraciones de precipitantes y disolventes en las proporciones que se pensaba llevar a la práctica para las determinaciones cuantitativas de separación del Ca de los sulfitos de Sr, Ba y Pb (II).

Hechas las precipitaciones en los distintos ensayos se fué agregando ácido nítrico en cantidades diversas a partir de la necesaria para la solubilización del SO_2Ca, filtrando a continuación y analizándose en los filtrados para investigar, por sus reactivos más corrientemente utilizados, los iones Sr, Ba o Pb (II).

El SO_3Sr resultó ser insoluble y, por lo tanto, parecía se podría hacer cuantitativa su separación. La presencia del Sr en los filtrados se investigó agregando SO_4H_2 diluído.

Ensayos	Vol de NO_3H 6,5 N/100 c. c.	Normalidad	Comportamiento del precipitado
1.°	22 c. c.	1,43 N	Insoluble
2.°	33 c. c.	2,14 N	»
3.°	40 c. c.	2,6 N	Principio de solubilidad

De donde resulta que el SO_3Sr precisa en las condiciones dichas 40 c. c. de NO_3H (2,6 N) para que se inicie su solubilización frente a 22 c. c. de NO_3H (1,43 N) que necesitaba el de Ca para disolverse por completo.

El SO_3Ba resultó ser ligeramente más insoluble y, por ende, también fácilmente separable.

Ensayos	Vol de NO_3H 6,5 N/100 c. c.	Normalidad	Comportamiento del precipitado
1.°	22 c. c.	1,43 N	Insoluble
2.°	33 c. c.	2,14 N	»
3.°	40 c. c.	2,6 N	»
4.°	46 c. c.	2,0 N	Principio de solubilidad

Como vemos, se precisa 46 c. c. de nítrico de más alta normalidad (2,9 N) para que se inicie la solubilización del SO_3Ba. La investigación del ión Ba, en los filtrados, se hizo también con el SO_4H_2 diluído.

Estas precipitaciones del Ba^{++} en medio nítrico presentan, frente a otras reseñadas y por exponer, la particularidad de que granula bien, originando filtrados claros.

El SO_3Pb (II) es algo más soluble que los anteriores. Para hacer los ensayos se utilizó $(NO_3)_2Pb$.

Ensayos	Vol de NO_3H 6,5 N/100 c. c.	Normalidad	Comportamiento del precipitado
1.°	22 c. c.	1,43 N	Insoluble
2.°	33 c. c.	2,14 N	»
3.°	36 c. c.	2,34 N	Principio de solubilidad
4.°	40 c. c.	2,6 N	Solubilidad más acentuada

En el ensayo 3.°, en los líquidos filtrados tratados con el $S(NH_4)_2$, sólo se observó una coloración amarillo-pardusca (indicio de Pb (II), lo que acusa cantidades de este ión tan escasas que se pueden considerar despreciables gravimétricamente. En el 4.°, la coloración parda es ya más intensa.

De todos modos, como permanece insoluble en las condiciones en las que el SO_3Ca no lo es, y además con diferencia de bastante aprecio, también puede ser separado.

En resumen, de todos los ensayos de solubilización de los sulfitos de Ca, Sr, Ba y Pb (II) se puede sacar la conclusión de que a las acideces producidas por la adición de 22 c. c. de NO_3H 6,5 N (1,43 N en la totalidad de la solución) en que es soluble el SO_3Ca, y con el más amplio exceso de SO_3Na_2 precipitante (0,60 %), son insolubles, y en acideces mayores los de Sr. Ba y Pb (II), lo que da un margen de diferencia para hacer posible la separación del ión calcio de los de Sr, Ba y Pb (II).

La menor solubilidad en el ácido nítrico de los sulfitos de Sr, Ba y Pb (II)

se podría explicar, en parte, de manera análoga a como se explica en el caso de los sulfatos.

Según los equilibrios iónicos, ya indicados, se tendría para el caso del SO_3Ba lo siguiente:

$$\left.\begin{array}{ll}[1] & SO_3Ba \longrightarrow SO_3^{=} + Ba^{++} \\ [2] & NO_3H \longrightarrow H^{+} + NO_3^{-}\end{array}\right\} \quad [3] \quad SO_3^{=} + H^{+} \longrightarrow SO_3H^{-}$$

Siendo los sulfitos de Sr. Ba y Pb (II), en las condiciones indicadas, mucho menos solubles, la ecuación [1] dará lugar a una cantidad más reducida de iones $SO_3^{=}$ que en el caso del SO_3Ca, y, por tanto, siendo siempre la misma concentración de iones H según [2], el desplazamiento de [3] hacia la derecha será mucho más pequeño, de tan débil significación, que no será acusable gravimétricamente.

Volvemos a recordar la acción entre el alcohol y el ácido nítrico, mejor dicho, las variadas acciones.

Conclusiones

1.ª Se ha hecho la separación de los iones calcio y bario precipitando con soluciones de sulfito sódico en medio nítrico hidroalcohólico.

2.ª Se ha hecho la separación de los iones calcio y estroncio precipitando con soluciones de sulfito sódico en medio nítrico hidroalcohólico.

3.ª Se ha hecho la separación de los iones calcio y plomo (II) precipitando con soluciones de sulfito sódico en medio nítrico hidroalcohólico.

4.ª Se ha determinado que a una concentración nítrica 1,43 N, el sulfito cálcico se solubiliza por completo, permaneciendo insolubles los sulfitos de estroncio, de bario y de plomo (II); y

5.ª Las acciones entre el ácido nítrico y el alcohol ordinario (éste a una concentración de 60 % de alcohol de 96°, siendo el resto agua) no perjudica la separación de los iones calcio de los de bario, estroncio y plomo (II) por el procedimiento estudiado.

Sección de Química Inorgánica del Instituto «Alonso Barba». Universidad de Valladolid

BIBLIOGRAFIA

.) STIOMEYER: *F.*, 1821.
2) BROWNING: *Am. J. Soc.*, 1892.
3) SNEBELLEDY: *L. Fr.*, 1927.
4) FILOTI: *M. F.*, 1898.
5) NOLL: *W. Z. Anorg. Ch.*, 1931.
6) FLAISCHER: *E. Leipzig*, 1884.
7) OESTEN: *G. Pogg. Ann.*, 1860.
8) SIDERSKY: *D. Fr.*, 1883.
9) SKRABAL: *A. I. Partmann. Fr.*, 1906.
0) MEANEKE: *Bol. Berlin*, 1899.
1) FRESENIUS: *R.*, 1875.
2) SIDERSKY: *Loc. cit.*
3) FLEISCHER: *E. Chem.*, 1869.
4) DIEHL: *C. J. pr.*, 1860.
5) J. J. D. HINDS: Pub. en el *J. Am. Chem. Soc.* y recogido en *Zb.*, página 1.556, de 1911.

74. REACCION DEL ANILLO PERSISTENTE PARA RECONOCER EL FLUOR, *por* F. Moreno Martín.

SUMMARY

The object of this paper is to give notice of a new modification of the very classical reaction for the qualitative determination of fluorine.

The technique proposetd is very useful in detecting very small quantities of that element and is characterized by its simplicity and reliability.

It consists in taking up some silicon fluoride in a drop of water hanging from a plain glass slide which covers the flask where the gas is produced. Evaporating the drop to dryness and washing and drying the glass slide, the outline of the preexisting drop of water is left behind clearly marked by a transparent silicon ring which adheres strongly to the glass slide.

The reaction is thus very similar to that which takes place during the corrosion test with hydrofluoric acid, but is lacking in all the drawbacks which the latter presents.

Una excelente reacción para reconocer pequeñas cantidades de fluor es la llamada «prueba al tetrafluoruro», practicada como describe J. Casares (1).

Los resultados de nuestra práctica sobre esta reacción, completada con la microscopia de los cristales de fluosilicato de bario y con otros detalles que le añadíamos, muy relacionados con el objeto de esta nota, fueron publicados en fecha reciente (2).

La prueba de referencia consiste en producir F_4Si en un crisolito (atacando con ácido sulfúrico una mezcla de un fluoruro y polvo de vidrio) y recibirlo sobre una gotita de agua pendiente de un vidrio que cubre el crisol: la aparición de un anillo blanco alrededor de la gota de agua delata al fluor.

Si el fluoruro está mezclado con cloruro, al tiempo que F_4Si, se produce ClH que perturba la reacción. En tales casos recomienda J. Casares añadir a la mezcla sólida un poco de sulfato de plata en polvo, que retiene al ClH.

Comparada esta prueba con la de corrosión del vidrio por el ácido fluorhídrico, resulta más sencilla y elegante. No tendría más inconveniente que el de su menor sensibilidad y el de no dejar marcado el vidrio de una manera ostensible y permanente, como ocurre en la prueba del ácido fluorhídrico. En efecto; el anillo blanco es volátil y desaparece pronto, tratándose de pequeñas cantidades de fluor.

Por eso, cuando se trate de reconocer muy poco fluor, recomienda el autor citado complementar esta reacción con la observación microscópica de los cristales de fluosilicato bárico, que pueden obtenerse en la misma gota de agua.

Mas, una observación nuestra permite mantener a la prueba en su primitiva sencillez, aumentando su sensibilidad y asemejándola a la del ácido fluorhídrico en dejar marcado el vidrio, carácter éste el más específico del fluor.

Si la gotita de agua que recibió pequeña cantidad de F_4Si se evapora a sequedad y se friega y seca el vidrio, el borde de la gota queda marcado por un anillo de sílice como línea fina transparente.

Buscando el origen de este anillo persistente encontramos que no proviene del anillo blanco volátil, como lo demuestra esta sencilla experiencia: obtenido el anillo blanco separamos la gotita de agua con ayuda de un estirón capilar y la colocamos en otro lugar del mismo vidrio. Al calentar éste suavemente, el anillo blanco se volatiliza pronto sin apenas dejar huella, mientras que en el lugar de la gota de agua queda un anillo, que persiste después de lavar el vidrio.

El anillo volátil también puede dejar uno persistente operando así: después de separar del anillo la gotita, en su lugar se pone otra de agua destilada y en ella se disuelve el anillo mediante ligera agitación. Evaporando ahora esta gota queda también un anillo persistente.

A estos fenómenos le damos la explicación siguiente: el anillo blanco está formado por un rocío de finísimas gotitas, resultantes de la reacción entre el gas F_4Si y el vapor de agua que emite la gota. El producto que nace en tales condiciones es totalmente volátil, incluso a baja temperatura.

En cambio, cuando el F_4Si reacciona con mucha agua, el ácido silícico que se forma en la gota con arreglo a la ecuación clásica

$$3\,F_4Si + 3\,H_2O = 2\,F_6SiH_2 + SiO_3H_2$$

se disuelve o queda invisible al estado coloide, y al evaporar aparece como residuo, concentrado en los bordes de la gota.

Que el anillo persistente es de sílice gelatinosa seca no hemos creído necesario demostrarlo. A primera vista se diría que sólo se trata de corrosión del vidrio, pero su simple raspado, que lo deja limpio, y su observación al microscopio, que lo muestra como cinta

transparente continua o con algunas interrupciones, hacen desechar aquella suposición. Mas, no obstante, hay también corrosión en el vidrio, que explicara la tenaz adherencia de la sílice.

El hecho es que el vidrio queda marcado y que terminando la prueba del anillo blanco con la obtención del persistente conserva su sencillez y aumenta su seguridad y sensibilidad.

Respecto a esto último hemos podido comprobar que la apreciación del anillo blanco ya es insegura si el fluor es menos de 0,05 mgr. empleando fluoruro sódico puro, mientras que el anillo persistente se obtiene aun con menos de 0,01 mgr. de fluor.

Técnica que empleamos

En definitiva, para la apreciación sucesiva de los dos anillos operamos así: en un crisol de porcelana de unos 10 c. c. ponemos unas gotas de solución diluída de fluoruro sódico que no contenga más de 0,1 mgr. de fluor; añadimos un poco de polvo de vidrio y desecamos a 100°. Llevantamos el residuo seco con una espátula, y cuando el crisol está frío añadimos unas gotas de ácido sulfúrico del 90 %. Cubrimos el crisol con un vidrio (trozo de placa fotográfica, porta-objetos, vidrio de reloj delgado) que lleva pendiente de su cara interior una gotita de agua.

El anillo blanco no tarda en aparecer, acelerándolo un movimiento suave del crisol. Observada esta propiedad del gas F_4Si, levantamos el vidrio, y con un tubito capilar agitamos la gotita para disolver en ella el anillo, tomamos la gotita con el capilar y la depositamos en otro lugar del vidrio; desecamos la gota a temperatura suave, lavamos el vidrio al chorro del agua y le secamos con un paño. Mirándolo al trasluz, sobre fondo oscuro, se percibirá el anillo persistente.

Aunque no se observe la formación del aniño blanco debe continuarse la técnica hasta llegar al persistente, por si la cantidad del fluor es tan pequeña que el primero no la aprecie.

En presencia de cloruros, el anillo que forma el F_4Si se malogra o se confunde: grandes cantidades de ClH forman un extenso rocío alrededor de la gota, que impide su formación, y si la cantidad de ClH es muy pequeña, por sí solo forma anillo blanco semejante al producido por el F_4Si.

Ya dijimos de qué manera tan simple evita J. Casares que el

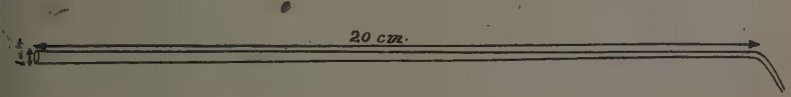
ClH se desprenda: basta añadir al crisol un poco de sulfato de plata en polvo. Si la cantidad de fluor es suficiente para observar claramente el anillo blanco, recomendamos acudir al sulfato de plata para retener el cloro, si lo hubiera, pues aquel anillo basta para identificar el fluor. Pero si el fluor está en tan pequeña proporción que ya el anillo blanco no es muy seguro, puede prescindirse del sulfato de plata porque el clorhídrico no estorba al anillo persistente, en ciertas condiciones.

Ensayando con mezclas de cloruro sódico y fluoruro sódico, poniendo siempre 0,01 mgr. de fluor y cantidades crecientes de cloro, resultó positiva la reacción del anillo persistente aun con 200 veces más cloro que fluor.

Creyendo necesarias algunas indicaciones para la buena ejecución de estos ensayos, las damos seguidamente.

El vidrio soporte de la gota de agua debe estar bien limpio y con una de sus caras flameadas, precisamente la contraria a la que haya de soportar a la gota. Una vez frío, la gotita que se pose en la cara que no le dió la llama queda perfecta.

Para el manejo de las gotas nos resulta muy apropiado el empleo de un estirón, que por su sencillez no merece descripción. La figura adjunta da clara idea de él y sugiere la manera de hacerlo.



Por capilaridad se carga solo, sin más que introducir su punta en el líquido que se quiere tomar. Soplando suavemente se regula con facilidad el tamaño de la gota que se forma en el codo. Con éste agitamos la gota para disolver en ella el halo o anillo que la rodea. Introduciendo ahora en la gota la punta capilar, toda ella pasa al estirón, y, soplando suavemente, el líquido se reúne en el codo. Tocando con la gota otro lugar del mismo vidrio, allí queda perfectamente redondeada, forma la más conveniente, por dejar un anillo circular cuando se evapora.

La desecación de la gota debe ser rápida, calentando suavemente el vidrio sobre una llama.

Finalmente, repetiremos que la reacción debe ser hecha en frío para que la gota no reciba vapores de sulfúrico, que pueden impedir que en el vidrio quede anillo.

Por lo que hace a la naturaleza del vidrio a emplear, no hemos encontrado diferencia entre los ensayados, e incluso utilizando tapadera de cuarzo transparente ha quedado marcada.

Conclusiones

1.ª Para reconocer el fluor proponemos la reacción del anillo persistente como complemento del anillo blanco que forma el F_4Si alrededor de una gotita de agua.

2.ª Cuando se trata de muy pequeñas cantidades de fluor, aun en presencia de clorhídrico, pueden reconocerse por la prueba del anillo persistente.

Instituto «Alonso Barba». Sección de Análisis
Consejo S. de I. C.

Bibliografia

(1) J. Casares Gil: «Tratado de Análisis químico», t. I, 4.ª ed. (1933).
(2) F. Moreno Martín: An. Soc. E. F. y Q., 43, 912 (1947).

75. RECONOCIMIENTO MICROSCOPICO DE LA CEBADA EN CENIZAS, *por* E. Moreno Martín *y* A. Santos Merino.

SUMMARY

The silicious cells of the husks of barley grain do not lose their shape after inciniration. This is a fact which may prove to be of great usefulness in the microscopical determination of barley in feculent foods made from barley flour and particularly in that of mixtures of barley flour with that of other grains.

To obtain the ashes, a technique is employed which consists simply in carbonising the problem, washing the carbon residue with dilute HCl, incinerating at a moderate temperature silicious cells, which preserve their structure in every detail, permit a reliable identification of the husks of barley grain, and this is so, even in those cases where the barley flour is mixed with great guantities of flour of other cereals.

Introducción

En el curso de un análisis sobre una malta en polvo fuimos sorprendidos al examinar al microscopio el residuo de sus cenizas insolubles en clorhídrico: la imagen de las células silíceas de la gluma de la cebada se revelaba con toda perfección, permitiendo su identificación de una manera más clara y segura que cuando la muestra microscópica se preparaba por los métodos conocidos. En efecto; la circunstancia de estar tostado el grano de cebada hacía poco menos que ineficaces los medios aclarantes habituales, con o sin hidrólisis previa de los tejidos no celulósicos. En cambio, como la incineración sólo respeta los tejidos silificados, en la preparación se observaban las células silíceas, completamente limpias, en todos sus detalles, mezcladas, cuando más, a las materias minerales, insolubles en HCl, que impurificaban al producto incinerado.

Realmente, el hecho era natural, recordándonos el caso bien conocido de las diatomáceas. También éstas son células silificadas y la incineración respeta sus delicadísimos detalles estructurales. Pero lo que más llamó nuestra atención es que en los libros usuales de análisis de cereales no se citara el procedimiento de la observa-

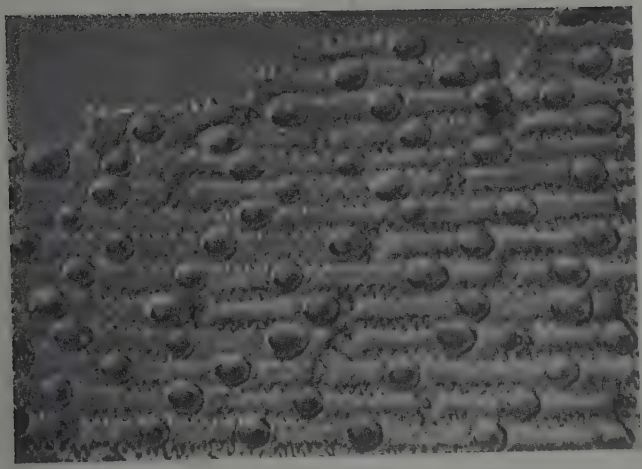
ción microscópica de sus cenizas cuando se trata del caso concreto de identificar la cebada, bien sola o en mezcla.

Consultada la bibliografía que al final incluimos, hemos encontrado alguna referencia a este respecto. Molisch (1), al citar el ácido silícico como uno de los componentes inorgánicos de vegetales, estudia la relación entre su contenido en esta materia y la afinidad de las plantas. Como familias cuyas especies son ricas en sílice menciona a las diatomáceas, equisetáceas, gramináceas y ciperáceas, y concede gran importancia, con más características, a las células silíceas cortas de las gramináceas, a las que considera como macizas de sílice. Indica la incineración como mejor procedimiento para observar estas células, en lugar del examen en fresco, aun con medios aclarantes como el agua y el fenol.

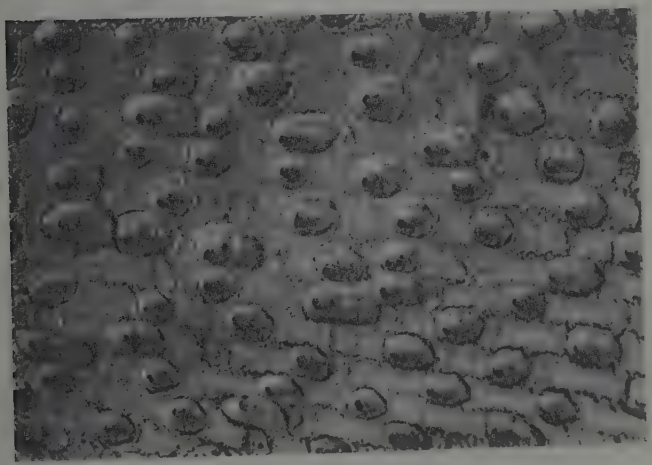
El mismo autor, en otro lugar (2), da métodos para identificar la sílice en vegetales y describe las técnicas a seguir para la obtención de cenizas. Mencionando la acción perjudicial de los álcalis, cita el procedimiento de Sachs, que consiste en añadir unas gotas de SO_4H_2 concentrado antes de incinerar, e indica también el empleo del ácido crómico y sulfúrico. Mejores resultados dice conseguir tratando la muestra con ClH o NO_3H, ó hirviéndola hasta decoloración con la mezcla de Schulz (1 p. ClO_3K y 1 p. NO_3H concentrado), lavar luego con agua y con alcohol e incinerar. Pero este autor tampoco habla de la aplicación de este examen a la identificación particular de un cereal u otros vegetales.

La técnica de la microincineración para la preparación de los «espodogramas» (3), no sería apropiada para el examen de las cenizas de un producto en polvo, ya que ella se refiere a cortes de tejidos.

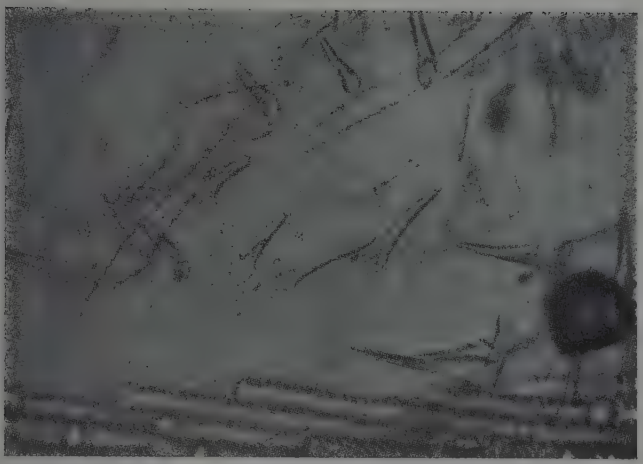
Todo ello ha motivado la presente nota, en la que condensamos los resultados conseguidos al estudiar: en primer lugar, los elementos de la gluma de cebada que la combustión respeta; segundo, las cenizas de los granos de trigo y de centeno sin glumas, y con ellas; en tercero, las cenizas del grano y gluma de avena, y, finalmente, la aplicación de nuestro estudio al reconocimiento de la cebada, incluso en sus mezclas con otros cereales.



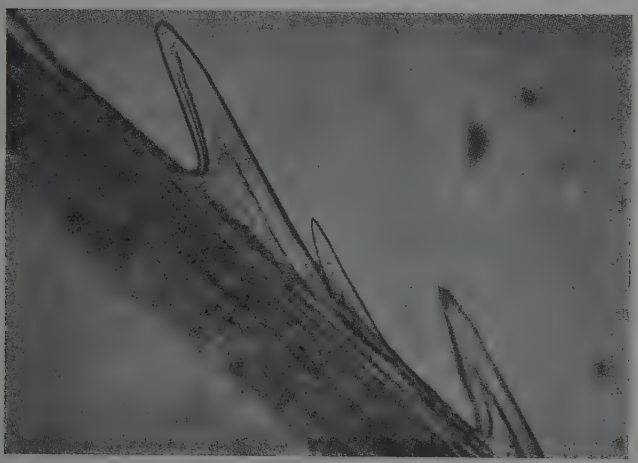
Fot. núm. 1.—Cebada. Hidrólisis. Diferentes células silíceas del centro de la gluma.



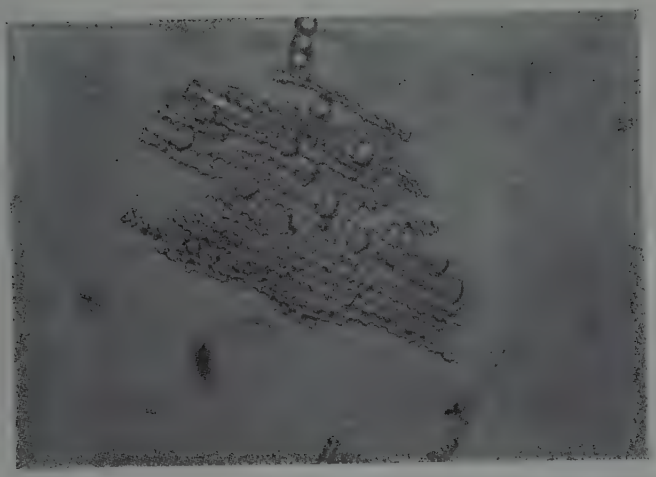
Fot. núm. 2.—Cebada. Hidrólisis. Distintas células silíceas del borde de la gluma.



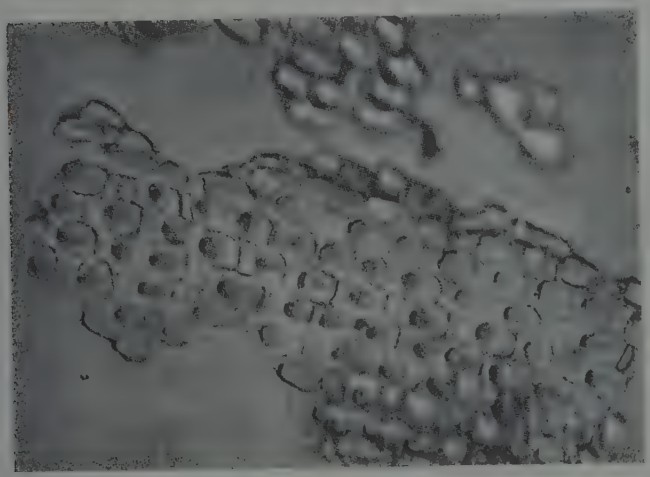
Fot. núm. 3.—Cebada. Hidrólisis. Epidermis interna de la gluma. Células finas y pelos largos.



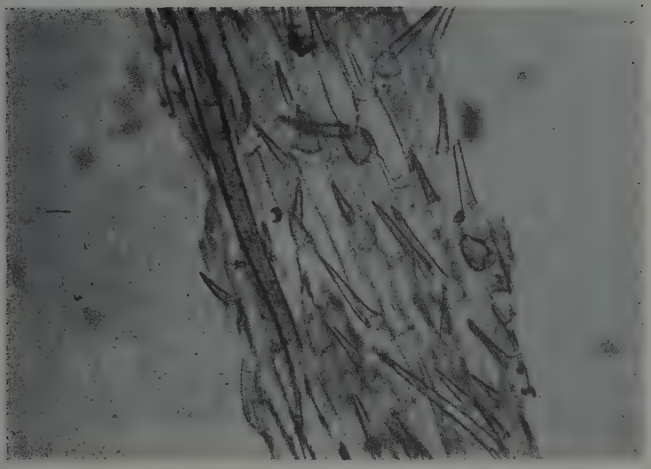
Fot. núm. 4.—Cebada. Hidrólisis. Barbilla con sus pelos recios.



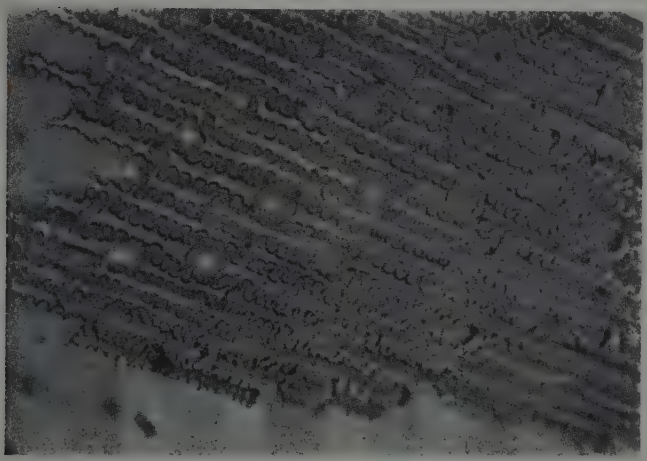
Fot. núm. 5.—Cebada. Cenizas. Distintas células silíceas.



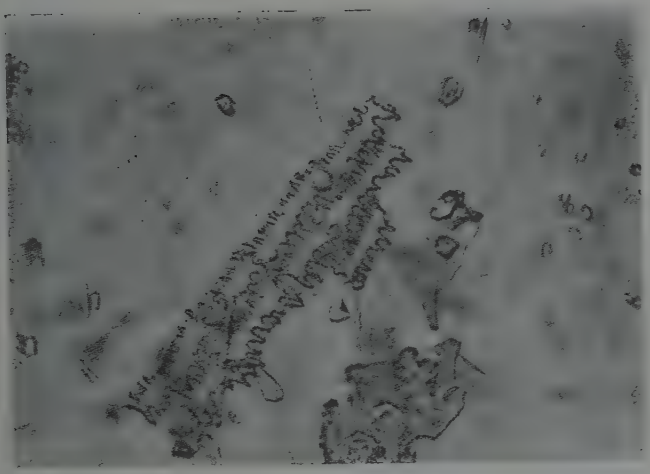
Fot. núm. 6.—Cebada. Cenizas. Células silíceas redondo-ovoldales o pelitos cortos.



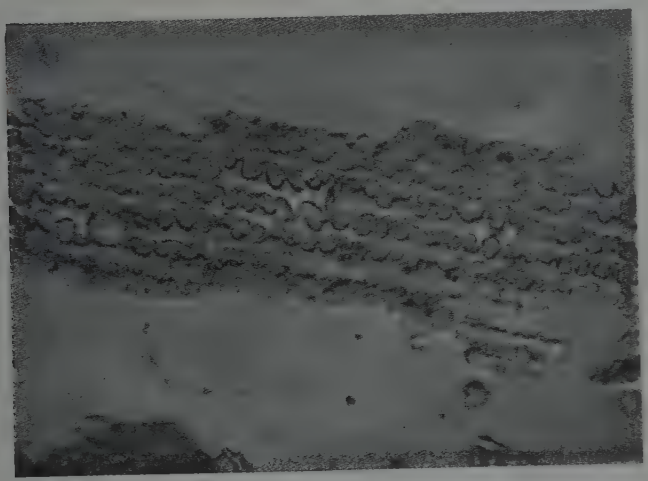
Fot. núm. 7.—Cebada. Cenizas. Epidermis interna. Células de paredes finas y pelos largos.



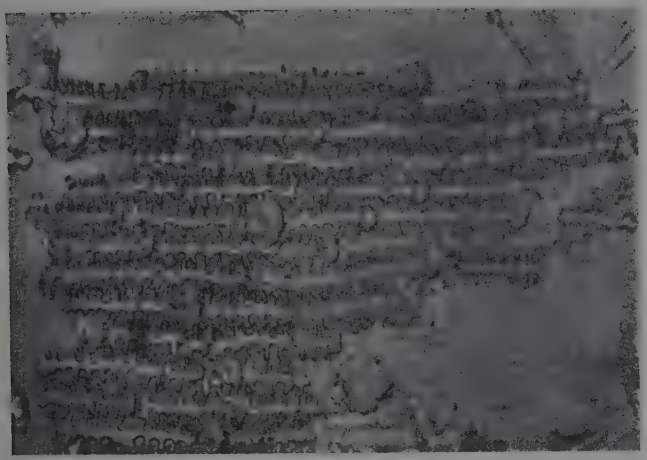
Fot. núm. 8.—Trigo. Cenizas. Diferentes clases de células salíceas de la gluma.



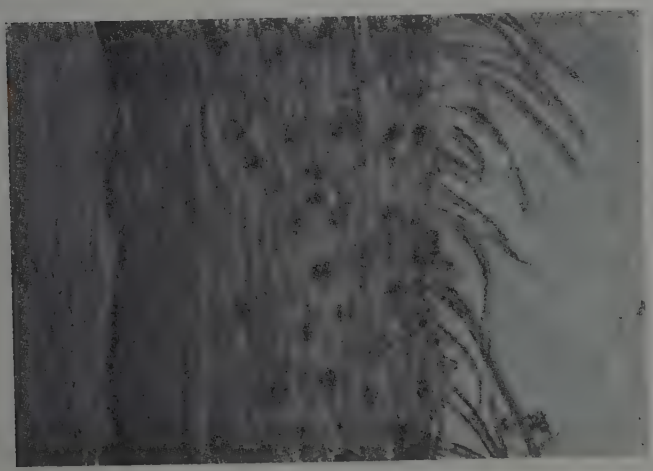
Fot. núm. 9.—Trigo. Cenizas de la gluma. Células silíceas alargadas y redondas.



Fot. núm. 10.—Centeno. Cenizas. Células silíceas largas redondeadas y semilunares.



Fot. núm. 11.—Avena. Cenizas. Diferentes células silíceas de la gluma.



Fot. núm. 12.—Avena. Cenizas. Porción terminal de la gluma, en la que destacan los largos pelos del borde.

Caracteres histológicos fundamentales de la cebada

Siendo este cereal uno de los que conservan adheridas las glumas al grano después de su recolección (*), en los distintos productos derivados (harinas, máltas, etc.) se encuentran restos de dichas glumas, y, en consecuencia, a la histología del cariópside, o grano desnudo, hay que unir la que a las citadas cubiertas se refiere. Este proceder siguen los varios tratados que se ocupan de la materia. Nosotros, sin embargo, no describiremos más que los caracteres histológicos de las glumas, por ser destruídos los del grano en la incineración.

Glumas.—La descripción que de sus caracteres histológicos hacen los diferentes autores (4), (5), (6), (7), (8) coincide sensiblemente con lo observado por nosotros.

Las glumas constan, como hojas que son, de dos epidermis, externa e interna, y del mesofilo intermedio.

Epidermis externa.—La forman tres clases de células: A) Alargadas, con paredes espesas y onduladas lateral y transversalmente; su longitud oscila entre 80-100 μ y a veces hasta 150 μ. B) Redondo-ovoidales, terminadas en un pelito corto, cuyo extremo es claramente visible por su extraordinaria refringencia. C) Cortas, casi siempre dispuestas en parejas, de las cuales la mayor, semilunar, abarca a otra menor, redondeada (foto n.° 1).

Tanto las células cortas, en parejas, como las redondo-ovoidales, se encuentran intercaladas entre las alargadas de una manera regular.

Las paredes de las células largas son muy gruesas, y onduladas, en la parte media de la gluma; pero a medida que se aproximan al borde se hacen más delgadas y menos sinuosas; paralelamente a estos cambios, la célula también varía de forma, disminuyendo su longitud y aumentando la anchura, para hacerse rectangular, e incluso casi cuadrada. Asimismo, las células redondo-ovoidales o pelitos cortos, y las cortas, varían de tamaño según la parte de la gluma a que pertenezcan: las del borde son bastante mayores que las centrales (foto n.° 2).

(*) Sólo en algunas variedades se desprenden en la madurez, como ocurre en *H. coeleste*, *H. trifulcata* y *H. nudum*, poco frecuentes en España.

Epidermis interna.—La constituyen células anchas de paredes delicadas, muy ligeramente ondulada. En ella son frecuentes los estomas y pelos largos, de base ancha, redonda, y extremos afilados (foto n.º 3).

Mesofilo.—En él se distinguen dos tejidos: el hipodermo, fibroso, con varias capas de fibras largas (hasta 300 μ), de paredes gruesas y punteadas, y el parénquima, esponjoso, integrado por células irregulares, de paredes muy finas, con abundantes meatos redondeados o elípticos. Estos tejidos no silificados desaparecen en la incineración.

En el ápice de la gluma, o barba, se observan los mismos tejidos; hacia el extremo se van espesando las paredes celulares y se insertan numerosos pelos de gran tamaño, cónicos, con recias paredes y estrecho lumen, siendo frecuentes los estomas (foto n.º 4).

Según Formanek (9), no solamente caracteriza a las glumas la forma de sus células, sino también el valor de ciertas dimensiones, como el ancho, a; el espesor de la pared, e, y el del lumen, d. Para las células de gluma de cebada da estos números: a=23-28 μ, e=10-12 μ, d=3-4 μ.

Parte experimental

Incineración.—Si el grano de cebada se incinera a temperatura suave, es fácil obtener cenizas suficientemente blancas para que la observación microscópica del residuo insoluble en ClH permita apreciar con claridad las diversas clases de células silíceas de sus glumas. Mas, procediendo así, la operación es larga, y al intentar acelerarla elevando la temperatura, los elementos silíceos se modifican en su estructura, apareciendo como corroídos en sus detalles más finos. Esta alteración, también señalada por Molisch (*loc. cit.*), parece motivada por las sales alcalinas naturales en las cenizas (carbonatos) que funden y digieren a la sílice. Demuestra este supuesto el hecho de que por varios lavados del carbón con ClH diluído, antes de calcinar, se puede después incinerar a temperatura elevada sin que las citadas células silíceas sufran alteración alguna.

Operando de este modo obtuvimos excelentes resultados, mejores que con las técnicas señaladas en la parte teórica, razón por la cual todas las cenizas observadas se obtuvieron así: Las glumas, granos enteros o harina se carbonizaron en cápsula plana de porcelana sobre mechero de Bunsen; la masa carbonosa se trató con ClH . 2N, tres veces al baño maría, se filtró cada vez por decantación sobre filtro de cenizas conocidas, y filtro y carbón se quemaron sobre la misma cápsula hasta ceniza blanca. Con el residuo, y montado en ClH . 2N, se hicieron las preparaciones, que fueron observadas entre porta y cubre.

Con objeto de obtener preparaciones que se conservaran bastante tiempo y disponer de ellas como patrones en momento dado, se montaron con bálsamo.

También, y con el fin de conocer qué modificación experimentaban, en las cenizas, fueron examinados los diferentes tejidos de la gluma en estado fresco (fotos 1 al 4). Las preparaciones para este objeto se obtuvieron del siguiente modo: Se hirvieron las glumas o granos con NO_3H hasta que una parte del líquido filtrado no precipitó con alcohol, se lavó el residuo dos o tres veces con agua caliente y se observó montado en agua.

Elementos del grano de cebada que se conservan en las cenizas

De todos los tejidos que componen el grano sólo se conservan en las cenizas las células silíceas de las glumas; las demás desaparecen en la combustión. Ahora bien; no sólo son células silíceas las alargadas, con forma que recuerda una espina de pescado, comúnmente descritas como tales (foto n.º 5); también las redondas o pelitos cortos; las cortas (semilunares y redondeadas): las que forman los estomas (foto n.º 6); las de paredes delicadas de la epidermis interna y los pelos largos que en ella se insertan (foto n.º 7) son silificadas, como lo prueba el hecho de ser respetadas en la incineración.

Estas células silíceas conservan los caracteres típicos descritos al tratar de la histología; únicamente su tamaño disminuye algo, por sufrir una ligera retracción. En cambio, sus contornos se presentan más definidos y limpios que en los correspondientes tejidos en fresco, lo que facilita su observación.

De los elementos silíceos enumerados hemos de hacer especial hincapié en las células redondo-ovoidales o pelitos cortos, que por su forma, tamaño y gran abundancia son las más características de la cebada (foto n.º 6).

Caracteres de las cenizas de otros cereales

Estudiadas las cenizas de cebada, interesaba saber si en las de otros cereales, o en las de sus glumas, se observaban elementos que pudieran inducir a confusión con aquélla.

Elegimos para su estudio las semillas que suministran la mayor parte de las harinas panificables o que entran en la composición de variados alimentos: trigo, centeno y avena.

El trigo, salvo escasas variedades (*T. espelta, dicocum* y *monococum*), en las que las glumas acompañan el cariópside, en todas las demás (*T. vulgere, durum, polonicum, turgidum*, etc.) se separan durante la recolección, y, por consiguiente, la harina de ellas obtenida no lleva normalmente restos de las glumas mencionadas. Esta misma circunstancia se da en el centeno; por el contrario, en la avena, análogamente a lo que ocurre en la cebada, las glumas acompañan al grano y sus células características se presentan siempre en los derivados farináceos. Teniendo en cuenta estos antecedentes, obtuvimos: primero, cenizas de granos de trigo y de centeno exentos de glumas; segundo, cenizas de sus glumas, y tercero, cenizas de avena.

Granos de trigo y de centeno

Los granos de trigo y centeno desprovistos de gluma proporcionan unas cenizas cuya observación microscópica no revela nada característico. En cambio, en las de sus glumas son visibles los mismos tejidos que en la cebada, con sus diferentes células silíceas. Dichas células presentan particularidades de forma y tamaño que hacen fácilmente diferenciables entre sí las de trigo y centeno, y a éstas con las de cebada.

Glumas de trigo.—Las células silíceas alargadas (foto n.º 8) son más anchas que las correspondientes de cebada, y las escotaduras de los bordes son más frecuentes. Como en aquélla, aumenta su anchura y disminuye el espesor de la pared en los bordes de la gluma, lugar en que son corrientes los estomas. Las semilunares son algo mayores que sus similares de cebada. Las redondo-ovoidales, o pelitos cortos, se presentan en menos número y nunca llegan a ser tan grandes como algunas de cebada; pero es típico de las de trigo la corona de puntitos brillantes que rodea la base del pelito corto (foto n.º 9).

Glumas de centeno.—Sus células alargadas están tan silificadas que aparecen como en relieve, son más anchas y fuertes que las de cebada, y las escotaduras de sus bordes menos frecuentes. Las células cortas, en parejas, son muy escasas, y lo mismo las redondeadas, que tienen gran parecido con sus correspondientes de trigo (foto n.º 10).

Granos de avena.—Las células silíceas alargadas son más recias y anchas que las de cebada, las ondulaciones de las paredes son más frecuentes y los vértices más agudos, participando dichas células de la característica general de ser más anchas, y la pared celular más delgada en los bordes que en el centro de la gluma. Las paredes transversales tienen hinchamientos nudosos y con frecuencia son oblicuas sobre las longitudinales. De las cortas en parejas es mayor la redonda que la semilunar, a la inversa de la cebada (foto n.º 11). Peculiares de la avena son las hileras de fuertes pelos largos dispuestos en varias filas sobre el borde de la porción terminal de la gluma (foto n.º 12).

Como vemos, las células silíceas, pelos, etc., de cada gluma tienen detalles diferenciales, pero se necesita cierta especialización para distinguir los elementos similares de los diversos cereales. La diferencia más notable entre cebada, trigo, centeno y avena recae en las células redondas con pelito corto, muy abundantes en la cebada y más escasas y pequeñas en las cenizas de las restantes semillas (foto n.º 6).

Aplicaciones

Los procedimientos generales empleados para conocer la naturaleza de una harina se basan en la observación microscópica de los granos de almidón o de los detalles histológicos de restos de cubiertas, glumas, pelos, etc., presentes en dicha harina.

Por los granos de almidón se hace difícil a veces solucionar un problema (caso de harina de trigo o centeno adulterada con cebada), por tener los almidones caracteres muy similares, y es necesario entonces acudir a los mencio-

nados restos de glumas, cubiertas, pelos, etc. En el caso particular de la cebada, es segura su presencia cuando se encuentran sus células silíceas, pero fácilmente se comprende la dificultad de hallarlas en una preparación, por estar en ínfima proporción en la masa total de la harina; sin embargo, en las cenizas se simplifica el problema extraordinariamente, ya que en ellas solamente se conservan los elementos silíceos.

De todo lo expuesto se deduce la aplicación que tienen nuestras observaciones para el reconocimiento de la cebada en sus distintos derivados, tanto en el caso de que procedan de este cereal, como cuando se trata de una mezcla con los restantes estudiados.

El procedimiento es rápido, de sencilla ejecución y su sensibilidad extraordinaria: nosotros hemos llegado a observar perfectamente las células silíceas de la cebada en cenizas procedentes de una harina (mezcla cebada-trigo) hasta la proporción de 1 en 800. En estos casos es muy útil auxiliar la observación con un colorante de contraste. Molischs (*loc. cit.*) cita el uso de la fuchina y el verde malaquita, aunque indica que no siempre son absorbidas por la sílice. Nosotros hemos comprobado que con azul de metileno al 1 % se tiñen bien los pelos, siguen en intensidad las células redondo-ovoidales y luego las alargadas; las cortas no se tiñen, y de los estomas, sólo los bordes.

Conclusiones

1.ª Los elementos silificados de los granos de cebada, trigo, centeno y avena conservan su estructura después de incinerados.

2.ª La forma de las células silíceas largas, y particularmente la abundancia de las ovoideas con pelito corto, de las glumas de cebada, permiten identificar este cereal en las cenizas de una harina.

3.ª El método aventaja a los demás conocidos, por la selección que se consigue de los elementos que más diferencian a la cebada de los otros cereales.

BIBLIOGRAFIA

(1) MOLJSCHS, H.: «Pflanzench, und Pflanzenverwandts». Fischer, Jena, 1933.
(2) MOLISCHS, H.: «Mikroch. der Pflanze». Fischer, Jena, 1923.
(3) BOLLES LEE'S: «Mikrotomist's Vade-Mecum». 10.ª ed. Londres, 1946.
(4) MOELLER, J.: «Mikrok. der Nahr, und Genuss, aus dem Pflanze». Springer. Berlín, 1905.
(5) KÖNING, J.: «Chemie der mensch. Nahr und Genuss». Tom. III, Springer, Berlín, 1914.
(6) MACÉ, E.: «Les substances alimentaires». Bailliere, París, 1891.
(7) «Método de análisis de trigos y harinas». Sección de Publicaciones Ministerio de Agricultura.
(8) WINTON WINTON: «Análisis de alimentos». Hasa, Buenos Aires, 1947.
(9) FORMANEK. Citado por KÖNING, J.: «Chemie der mensch. Nahr und Genuss. Tom. III, Springer, Berlín, 1914.

76. INVESTIGACION DE LACTOSA EN ORINA, *por* F. Moreno Martín y J. Ramos Boned.

SUMMARY

Basing their reaction on the cherry-red coloration which water solutions of lactose give with methylamine, when the reaction is carried out under certain conditions of alkalinity and temperature, the authours propose a new method for the identification of lactose in urine, which moy be used when lactose alone is present or when itis accompained by glucose. Systematic instructions, which permit the differentiation of one sugar from the other when they are both present in arine, are also given.

Un procedimiento para investigar la lactosa en orina fué publicado por uno de nosotros en colaboración con A. Sebastián (1).

Entonces hicimos un estudio crítico de algunos de los procedimientos dados por diferentes autores, y propusimos la identificación de la lactosa fundándonos en la reacción de Umikoff. Este médico ruso, en 1896, describe una reacción para diferenciar leche de mujer de la de vaca, que se practica del modo siguiente: Se añaden a 5 c. c. de leche de mujer 2,5 c. c. de amoníaco al 10 % y se lleva el tubo a 60° durante quince a veinte minutos. Así se desarrolla una coloración roja, en tanto que la leche de vaca no sufre en estas condiciones ninguna modificación de color; a lo sumo, pardea. Fué también uno de nosotros quien, bajo la dirección de M. Polonowski (2), estudió el mecanismo de esta reacción, y de conformidad con lo ya anotado por Marcheti y Sieber (3 y 4), concluimos que la coloración roja es debida a la lactosa: de los demás azúcares, solamente produce la citada coloración la maltosa. Asimismo vimos el importante papel del pH en esta reacción, hasta tal punto que el diferente comportamiento, frente al amoníaco, de la leche de vaca y la de mujer se debe únicamente, según pudimos comprobar, al distinto poder tampón de las mismas.

Basándonos en esto, propusimos la siguiente reacción para la investigación de lactosa en orina: «En dos tubos de ensayo se ponen 3 c. c. de orina y III gotas de NaOH al 30 %; a uno se añade 1 c. c. de NH_3 concentrado, y al otro, testigo, 1 c. c. de agua. Bien agitados, se llevan a un vaso con agua previamente calentada a 70° u 80°. La presencia de 0,5 por 1.000 de lactosa, bien

sola o asociada a no importa qué cantidad de glucosa, dentro de límites posibles en orina, se descubre ciertamente en dos minutos.»

La presencia de lactosa se evidencia por una coloración rojiza que se distingue con claridad en la comparación con el testigo.

La sencillez y seguridad de este método la corrobora el hecho de que algunos analistas clínicos la consignan en sus libros (5 y 6).

Teniendo en cuenta que la presencia de lactosa en la orina no es signo de anormalidad y que el reactivo Fehling, comúnmente usado en la identificación de azúcares reductores, no diferencia la glucosuria patológica de la normal lactosuria, se comprende la necesidad de un método que fácilmente identifique la lactosa, ya que la frecuencia con que pasa a la orina es mayor de lo que a primera vista parece. Gerard (7) nos habla de ello y recoge datos que nosotros citamos: hace constar que Douglas ensayó orinas de 56 primíparas; efectuó un total de 91 investigaciones y encontró lactosa en un porcentaje del 85 %. Ch. Porcher, en análisis realizados «ante partum», encuentra orinas con lactosa cuyo contenido oscilaba entre 1,5 a 2 gr. por litro, y la lactosuria, después del parto, puede elevarse hasta 8 gr. por litro. El propio Gerard cita sus experiencias y encuentra exageradas las cifras expresadas, por no haber él comprobado lactosuria más que en 12 % de 41 casos observados, y siempre esta lactosuria era transitoria y ligera. Personalmente, fundándonos en los análisis por nosotros realizados, debemos señalar que el tanto por mil de lactosa encontrada ha sido siempre ligero, y que el porcentaje de orinas con lactosa fué menos crecido de lo que indica Douglas, pero sí lo bastante para justificar una mayor atención a la posibilidad de incurrir en error manifiesto al diagnosticar glucosa en orinas de embarazadas. Si a esto añadimos que el lactante y el adulto sometidos a régimen lácteo pueden eliminar, en gran número de casos, lactosa en la orina, se hace más patente la importancia de la investigación de este azúcar.

En 1942, W. R. Fearon (8), estudiando la acción de las aminas sobre los azúcares, descubre a la metilamina como reactivo específico de lactosa y maltosa. Dichas sustancias en solución alcalina, caliente, y en determinadas condiciones, producen con la metilamina coloración rojo-guinda. El método propuesto por Fearon para llevar a cabo esta reacción es el siguiente: A 4 c. c. de la solución neutra, del 0,1 al 1 %, del azúcar, se añaden III a IV gotas de una solución al 5 %, en agua, de clorhidrato de monometilami-

na; se hierve treinta segundos y, apartando de la llama, se añaden III a V gotas de NaOH al 20 %. Aparece coloración amarilla, que lentamente pasa al carmín si hay lactosa o maltosa.

El autor considera su reacción semejante a la de Umikoff, e indica que ésta se debe a la formación de una amina.

Entre las aplicaciones de esta reacción cita la investigación de lactosa en orina, pero nada dice del método a seguir. Nosotros, operando conforme a la norma expuesta, hemos comprobado que no se descubre la lactosa en orinas a menos de estar en elevada concentración y reunir determinadas condiciones favorables, no muy frecuentes en la generalidad de las orinas. Fué objeto de nuestro trabajo el buscar un método práctico que permitiera descubrir la lactosa fundándonos en esta reacción.

Del estudio sistemático de la misma podemos deducir las siguientes observaciones: El color de las orinas disminuye la sensibilidad; los fosfatos, sustancias tampones presentes, y principalmente la urea, dificultan el desarrollo de la coloración rojo-guinda característica que produce la lactosa. La eliminación de estos compuestos perturbadores supone tal complicación y pérdida de tiempo, que con el fin de hacer aplicable el método a las necesidades clínicas usuales hubimos de prescindir de ello y decidirnos por el empleo del tubo testigo.

El pH juega importante papel en la reacción, extrañándonos que, dada la identidad de ésta con la del amoníaco, no haya sido recogido por Fearon nuestro ya citado trabajo (2), que fué publicado en el *Bulletin de la Societe de Chemie Biologique*. Así, pues, queda explicada la influencia perturbadora de los fosfatos por su poder tampón; de forma parecida creemos se comporta la urea, ya que necesitando esta reacción de un medio fuertemente alcalino, la urea se encuentra en favorables condiciones para hidrolizarse y producir CO_3Na_2, cuya alcalinidad no es suficiente para que la reacción se produza.

Técnica que recomendamos

La técnica establecida por nosotros es la siguiente: En un tubo de ensayo se ponen 10 c. c. de la orina problema, 0,25 c. c. de clorhidrato de menometilamina en solución acuosa al 5 % y 1 c. c. de sosa al 10 %; en el tubo testigo, que será de igual calibre que el anterior, se ponen 10 c. c. de la orina y 1 c. c. de sosa de la misma concentración. Ambos tubos se introducen en un baño de maría hirviente, y a los cinco minutos de su permanencia en el baño se sacan de él y se dejan enfriar al ambiente. La presencia de lactosa se pone de manifiesto por la coloración rojiza que se desarrolla en el tubo de reacción, perfectamente visible por comparación con el testigo, dirigiendo la visual a través de la orina en sentido longitudinal y sobre fondo blanco.

Por este procedimiento se pone de manifiesto con seguridad el 0,25 por 1.000 de lactosa, tanto si se encuentra sola en la orina como si está asociada a la glucosa, aunque la cantidad de la última se aproxima al 2,5 por 1.000.

Para la investigación sistemática de la lactosa en orina, ya sea sola o acompañada de glucosa, y para la diferenciación de ambas, en casos de glucosuria lactosuria, proponemos la marcha siguiente:

1.ª Prueba de reducción con el Fehling.

2.ª En caso positivo, investigación de lactosa con la metilamina.

3.ª Puesta en evidencia la lactosa, se procederá a la adsorción de ésta con 1 gr. de carbón activo por cada 10 c. c. de orina. Esta operación se llevará a efecto calentando en baño maría, durante diez minutos y agitando con frecuencia. Se filtra la orina, sobre el filtrado se repite la prueba con metilamina, y si la da negativa se ensaya otra porción del filtrado con Fehling; la reducción de éste evidencia la glucosa. En el caso de que esta primera adsorción no fuese total y la reacción de lactosa sea positiva, debe repetirse la operación y volver a investigar con metilamina. De las concentraciones corrientes de los precitados azúcares en orina, puede afirmarse que basta con estos dos tratamientos con carbón activo para que tenga lugar la adsorción total de la lactosa existente, pudiendo reconocerse de esta forma la presencia de ambos azúcares.

Conclusiones

1.ª La reacción propuesta es más sencilla y segura que la del amoníaco.

2.ª Permite la identificación de lactosa en orina, aun en presencia de considerable cantidad de glucosa.

3.ª La reacción es muy sensible, ya que de una manera segura puede identificarse la lactosa al 0,25 por 1.000, y en algunos casos a menor concentración.

4.ª Mediante la adsorción con carbón activo se separan lactosa y glucosa, haciendo posible su diferenciación.

Bibliografía

(1) An. Soc. Esp. de Fis. y Quim., XXIII, 931 (1935).
(2) An. Soc. Esp. de Fis. y Quim., XXIII, 457 (1935).
(3) *Goz. de esped.*, 18, n.º 46 in *Maly's Jahres bericht für Tierchemie*, página 266 (1897).
(4) *Z. f. Physiol. Chem.*, 30, 101-112 (1900).
(5) Suárez Peregrín: «Manual técnico de análisis clínicos»
(6) F. Romaña: «Métodos prácticos de análisis clínicos», 1948.
(7) «Traité de urines», pág. 264, 3.ª ed. (1913).
(8) *The Analyst*, 67, 130 (1942).

77. DIFERENTES TIPOS DE POLARIZACION ANODICA DEL PLATINO, *por* A. Ríus *y* S. Terol Alonso.

SUMMARY

It is known that in every polarization process concentration, resistance and activation effects appear, usually associated together, not being easy therefore to decide which among them is actually the outstanding factor.

Through a suitable technique (reversion diagrams) passivation of platinum experiments have been performed employing different electrolytes (thiocyanides, ferrousferric salts, chlorides (KOH) the appropiate choosing of latter and of the pertinent operating method allowing for a distinct discrimination between the typical cases of concentration (Fe^{++}/Fe^{+++}) and those of resistance (SCNK) polarizations, yielding besides their characteristics.

Whilst when using ferrous-ferric salts the formation of a diffusion layer is evident and when thiocyanides are employed that of a dielectric produce (hidropseudothiocyanic acid) can be readily proved, it is not quite as easy to explain this phenomenon on the grounds of oxide films when chlorides and KOH are involved. In these latter cases the experimental observations carried out seem to point at the assumption that the passivity of platinum is due to a sheer physical cause brought about by the potential and the metallic state of the electrode.

Introducción

En todo proceso de polarización es sabido que intervienen efectos de concentración, de resistencia y de activación, fenómenos que, por lo común, van asociados, sin que sea fácil decidir, en la mayoría de los casos, cuál es el factor predominante.

La bibliografía sobre los procesos de polarización reversibles adscribe al tipo de polarización por concentración todos sus ejemplos (1), pero los hechos prueban que aquéllos no constituyen, en general, casos tan simples.

La teoría de polarización por concentración, basada en la capa de difusión por Nernst (1904), halla modernamente en la polarografía la más fehaciente prueba de su confirmación. Pero las aportaciones experimentales de cuanto operaron con electrodos estáticos, aun empleando los electrólitos más favorables, sólo pudieron lograr éxitos parciales, que, si evidenciaban la difusión como causa capital de los procesos reversibles, no excluían otros factores cuya magnitud de influencia depende de las condiciones de trabajo. Tales factores, cuya preponderante acción en los procesos típicamente irreversibles es evidente, se explican por la formación

de películas aislantes de orden monomolecular (productos de transformación electrolítica, óxidos, oxígeno adsorbido, etc.), cuestión que conduce al problema de la pasividad. La bibliografía es abundante en criterios sobre la causa de este fenómeno.

Nuestro propósito es acumular datos experimentales acerca de la polarización anódica del platino liso.

TÉCNICA

El aparato, en su conjunto, es el que corrientemente se emplea en nuestro Instituto (2), provisto de vaso electrolítico en U, con boca de entrada y salida para la continua renovación del electrólito. La única novedad consiste en acoplar, entre la rama anódica de la vasija electrolítica y el vaso intenrmedio que enlaza con el semielemento de calomelanos, un tubo sonda estirado en fina punta y en contacto con el electrodo. Este complemento es desmontable, ya que va unido a la rama anódica mediante conexión de goma, y su utilidad deriva de la necesidad de mantener constante, a fines de reproducción, la distancia electrodo-tubo sonda. Con ello se evita, en lo posible, que toda caída de potencial a través del electrólito, y creciente con aquella distancia, influya en la medida.

La caída óhmica aludida no se refiere a la resistencia de la capa de difusión, cuyo error, incluído en el potencial medido, es difícil soslayar, sino al gradiente creado por las propias líneas de corriente, fuera del electrodo, dependiendo, por lo tanto, de la intensidad aplicada y de la conductividad específica del electrólito que se estudia.

Para la renovación del electrólito se procura mantener un gasto uniforme en todas las experiencias (180-200 cc. por hora). Asimismo la temperatura de trabajo es la normal del laboratorio.

El circuito de medida del potencial anódico consta de la pila formada por el electrodo y el semielemento de calomelanos (saturado) unidos eléctricamente con sendos sifones a través de un vaso intermedio que contiene disolución saturada de cloruro potásico. Desde luego, el sifón sonda se carga en cada experiencia con la solución que se investiga. El potenciómetro de medida, con una sensibilidad de ½ milivoltio, permite lecturas directas hasta 1.200 milivoltios. Para potenciales superiores se intercalan en oposición uno o dos elementos Weston.

Parte experimental

En toda experiencia se enlaza, sin interrupción de corriente, la curva ascendente de polarización (i—V) con la descendente hasta alcanzar de nuevo los potenciales de partida (*ciclos de reversión*).

Al objeto de fijar la intensidad a que tienen lugar los saltos de retroceso, se sigue la variación del potencial con el tiempo para cada densidad de corriente (gráficas escalonadas). Como aquella densidad crítica depende de la concentración y del tiempo que dura la experiencia (régimen de descenso), se procura que la técnica utilizada sea la misma en todas las experiencias en orden a obtener resultados comparables.

La lectura de potencial se hace a intervalos de un minuto. La intensidad se cambia gradualmente cada tres minutos, tomando por peldaños de descenso los mismos que se adoptaron en la curva ascendente. Al lado de cada gráfica escalonada y con los mismos datos de ésta, hemos construído la correspondiente curva i—V, tomando como potenciales los valores medios de cada escalón.

I.—Experiencia con sulfocianuros

Electrólito: SCNK 0,5 M. Superficie del electrodo: 0,314 cm^2.

A más de los datos y resultados consignados en las gráficas 1 y 1 bis, se registran las siguientes observaciones:

a) Para valores de V_a (potencial anódico) estables con el tiempo, el valor mínimo se observa cuando la punta del tubo sonda toca el electrodo. Para la intensidad de 50 mA., la variación de V_a importa +150 mV. por 4 mm. de separación, gradiente de potencial que no es de extrañar, dada la baja conductividad específica de la solución.

Si este gradiente se expresa por $dE = I dR$ y se supone que las líneas de corriente emergen normales a la superficie del electrodo (alambre de platino), la ecuación siguiente permite calcular la caída óhmica en función de la distancia:

$$E = \int dR = \frac{I}{\varkappa 2\pi l} 2{,}3 \log \frac{r_1}{r_2}$$

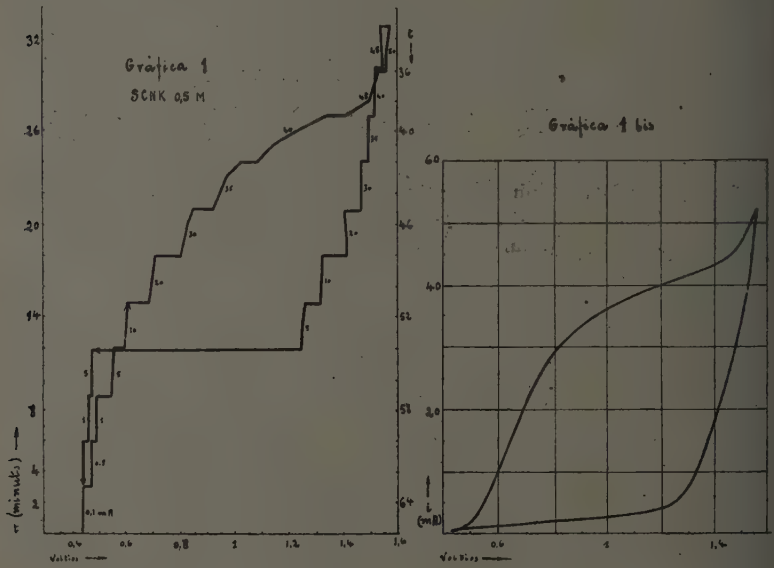
siendo l la longitud del electrodo; r_1, el radio; r_2, la distancia tubo sonda-electrodo, y $\varkappa$ la conductividad específica. El cálculo nos da E=234 mVs., valor que no coincide con el observado (150 mVs.) debido a que las líneas de corriente no salen normales a la superficie. Además, la sonda va aplicada a la parte más alta del electrodo, precisamente en donde menor es la concentración de líneas.

b) Un ligero golpe dado sobre el electrodo polarizado no produce variación alguna de potencial, como no sea la que pueda llevar consigo el débil desplazamiento del electrodo con respecto al tubo a la sonda.

c) No se aprecian burbujas anódicas ni aun en parte relativamente altas (V_a=1.500 mVs.) de la rama ascendente, pero sí en regiones más elevadas (V_a=1.700 mVs).

d) Una interrupción de corriente (fracción de segundo), seguida de instantánea reanudación, determina la inmediata descarga del electrodo, el cual queda con potenciales anteriores a los del salto de pasivación.

e) Antes de la experiencia, el potencial anódico (sin corriente) era $V_a = -113$ mVs. Al concluir la experiencia e interrumpir la corriente, el valor de V_a descendió instantáneamente a —335 mVs., a partir del cual se desplazó con gran lentitud hacia valores menos negativos (—210 mVs. dos horas después). Calcinado el electrodo y sumergido de nuevo en el electrólito, el potencial medio dió $V_a = -180$ mVs., o sea, que ni aun por calcinación había recobrado el ánodo su potencial original.



II. Experiencias con sales ferrosoférricas.

A) *Reversión catódica* (gráficas 2 y 2 bis).—S. electrodo = 7,68 cm². Electrólito: (Cl_2Fe Cl_3Fe) 0,1 N. Disolución clorhídrica: 0,1 N.

En este proceso el salto de retroceso tiene lugar al pasar de 4 a 3 mVs., intensidad poco diferente de la que se requirió para el salto de polarización. Compárese el valor del salto en la curva ascendente ($i = 4$ mAs.) con la variación de potencial del correspondiente escalón en la curva descendente ($i = 4$ mAs.); nótese que, a pesar de imponer la misma intensidad, el cambio de potencial con el tiempo es diferente en ambos casos. Lógicamente, al descender desde 6 a 4 mAs. tiene que aumentar la concentración junto al electrodo y, en consecuencia, el potencial debe disminuir; sin embargo, ocurre lo contrario, hecho que sólo puede significar una alteración del electrodo con tendencia a aumentar el potencial.

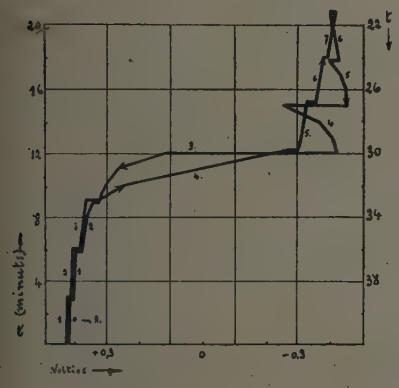
Observaciones.—a) Variando la distancia entre la sonda y el cátodo, el potencial medido no varía (gran conductividad).

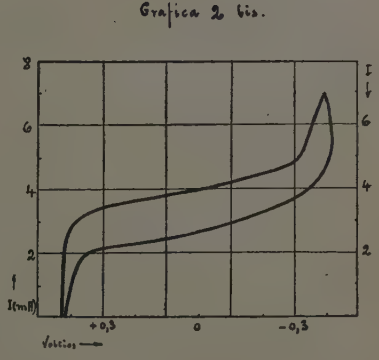
b) Un débil golpe sobre el cátodo polarizado determina súbita disminución del potencial negativo, pero pronto se recupera por sí mismo. Si se repiten los golpes, aun siendo débiles, el potencial puede retroceder instantáneamente a la primera rama de la curva ascendente, pero no tarda en recobrar (menos de un minuto) el potencial que tenía en la segunda rama.

c) Se observa desprendimiento de hidrógeno a partir de la iniciación del salto.

d) La breve interrupción de corriente no determina una notable variación del potencial catódico, ya que, al cortocircuitar de nuevo, tan sólo se observa una disminución de 5 mVs. Es preciso que la interrupción dure más de tres segundos para que V_c retroceda a valores inferiores al salto.

e) Antes de la experiencia, el potencial del electrodo (sin corriente) era $V_o = +430$ mVs. Finalizada la experiencia se leyó el potencial, a circuito abierto, $V_o = +415$ mVs., observándose que evolucionaba hacia valores más positivos. A los nueve minutos de interrumpida la corriente y sin calcinación alguna, el potencial del electrodo había alcanzado en perfecta y estable coincidencia el valor inicial.





B) *Reversión anódica* (gráficas 3 y 3 bis).—Electrólito: $(Cl_2Fe + Cl_3Fe)$ 0,1 N, disolución clorhídrica 0,1 N. Superficie del electrodo: 7,68 cm^2.

a) Como en el proceso catódico.

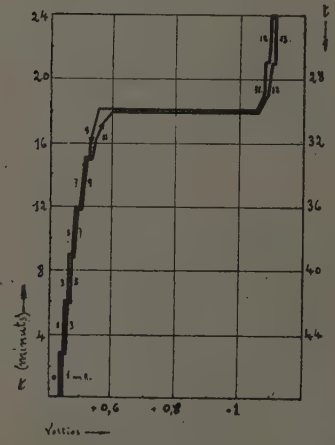
b) Basta un golpe muy débil sobre el electrodo polarizado, o trepidación en la mesa de trabajo, para que V_a descienda instantáneamente a valores inferiores a los del salto de polarización. Pero bastan cinco segundos para que se restablezca la tensión primitiva.

c) No se aprecia visualmente el menor indicio de desprendimiento de oxígeno, incluso en las partes más altas de la rama de polarización.

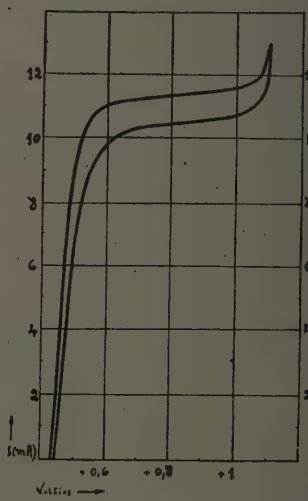
d) La interrupción momentánea de corriente no produce la mínima alteración de potencial. Es necesario que la interrupción se prolongue más de cinco segundos para que disminuya V_a.

e) El potencial anterior al paso de corriente era $V_a = +430$ mVs. Concluída la experiencia y realizada la lectura inmediatamente después del cese de corriente obtuvimos $V_a = +438$ mVs., observando su desplazamiento durante unos pocos minutos, pues pronto se estableció en su valor original (+430 mVs).

Gráfica 3



Gráfica 3 bis



III.—Experiencias con cloruros

Electrólito: ClK 0,5 M. Superficie del electrodo: 0,314 cm².

(Gráficas 4 y 4 bis)

Con este electrólito hemos realizado también experiencias *t*—V (gráfica 5).

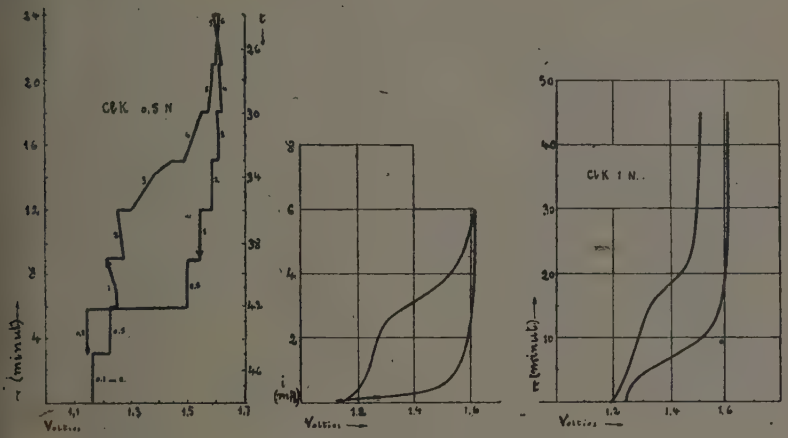
Observaciones.—*a*) La separación electrodo-tubo sonda importa, para un alejamiento de 5 mm. y una corriente de 6 mAs., unos 15 mVs.

b) La prueba del golpe no produce sensible efecto en la variación del potencial.

c) Al llegar a la rodilla ya se observa en el ánodo, a simple vista, formación de pequeñas burbujas, hecho que no se advierte antes del salto ni aun con la lupa.

d) La breve interrupción de corriente produce un descenso en la tensión anódica inferior a 50 mVs.

e) Antes de la experiencia, el potencial era V_a=—350 mVs.; al finalizarla e interrumpir la corriente, V_a descendió (no tan rápidamente como en sulfocianuros) desde 1.150 mVs. al valor nulo. Este desplazamiento, fácil de seguir, prosigue cada vez con más lentitud hasta —320 mVs., valor alcanzado quince minutos después de interrumpir la corriente. Calcinado el electrodo leímos —335 mVs., tensión distinta de aquella con la que dió comienzo la experiencia.



Gráfica 4 Gráfica 4 bis Gráfica 5

IV.—Experiencia con potasa.

Electrólito: KOH 0,1 M. Superficie anódica=0,314 cm_2 (gráficas 6 y 6 bis).

Representamos también aquí experiencias *t*—V (gráf. 7) e *i*—V (gráf 8) a concentración variable.

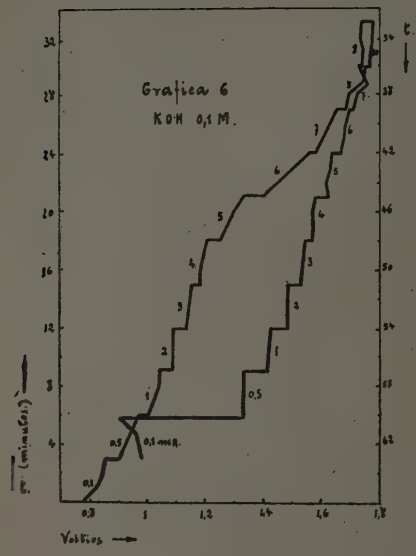
Observaciones.—*a*) Como en cloruros.

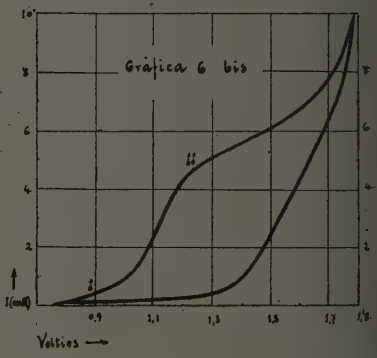
b) Idem.

c) Se observa desprendimiento de oxígeno desde el momento en que empieza la electrólisis.

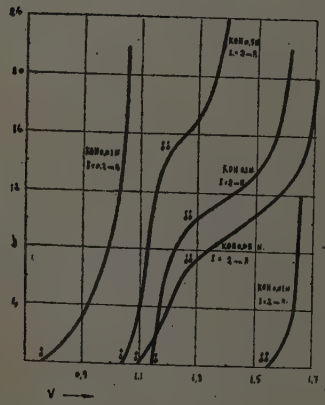
d) La breve interrupción va acompañada de una descarga instantánea del potencial anódico (más de 200 mVs.), pero pronto se recupera la tensión.

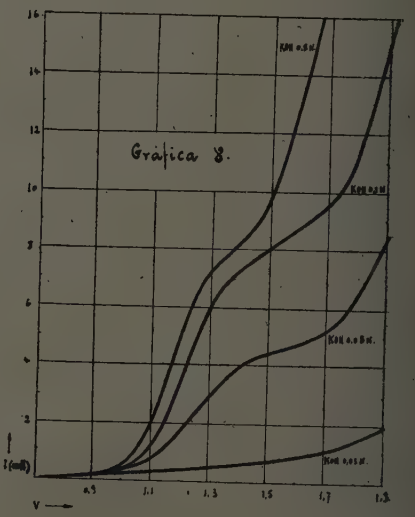
e) Antes de la experiencia el potencial anódico era V_a=—265 mVs. Concluída la experiencia e interrumpida la corriente, la tensión descendió en forma instantánea desde +900 mVs. hasta —350 mVs., continuando el desplazamiento hasta un valor permanente de —190 mVs. Por calcinación e inmersión del electrodo en ácidos concentrados no varió esta última lectura.





Gráfica 7





Consideraciones

Nuestras gráficas de reversión nos han mostrado, en toda experiencia realizada, que las ramas ascendentes no coinciden con las descendentes. El fenómeno es general, pues no sólo se observa en procesos irreversibles de por sí (descomposición anódica de sulfocianuros), sino, aunque en menor grado, en procesos seguidos con sustancias de las que, por hallarse en dos formas coexistentes (Red-Ox), era de esperar un comportamiento reversible (sales ferroso-férricas).

Si el problema general de polarización residiera exclusivamente en el electrólito, es evidente que la difusión desempeñaría el principal papel—si no el único—, las ecuaciones de Fick regirían estos fenómenos y todo proceso electródico sería perfectamente reversible. Pero el electrodo no permanece indiferente.

Ya Karaoglanoff, en 1906 (3), y posteriormente Butler y colaboradores (4), entre otros, al discutir los resultados de sus experiencias sostenían que en procesos llevados a cabo con sustancias inicialmente en dos formas (reducida y oxidada), tales como sales ferroso-férricas, azul y blanco de metileno, quinhidrona, etc., el tránsito de electrones tiene lugar directamente entre el electrodo y el electrólito y que sólo en acciones irreversibles se podía admitir la formación previa de hidrógeno y oxígeno atómicos, los cuales se consumían parcial o totalmente en la reducción u oxidación del electrólito. Este criterio implica que sólo las sustancias Red-Ox pueden actuar reversiblemente al ser electrolizadas, o, lo que es igual, que sólo a ellas es aplicable la teoría de la capa de difusión. La consecuencia inmediata es pensar que la aparición de rodillas en procesos irreversibles no puede explicarse, en modo alguno, por polarización de concentración.

La realidad experimental evidencia que, si bien las electrólisis con sulfocianuros, cloruros y potasa cáustica se comportan distintivamente irreversibles, la electrólisis con sales ferroso-férricas, aun siendo considerado como típico caso de polarización de concentración, no alcanza una reversibilidad absoluta, lo que significa que el electrodo, en mayor o menor grado, sufre modificación con el tiempo. En experiencias *i*—V (no descritas), llevadas a cabo con sales ferroso-férricas a diferentes concentraciones, hemos apreciado la regular proporcionalidad existente entre las alturas de las rodillas (correspondientes a los potenciales de semionda) y las concentraciones. Esta propiedad polarográfica ya bastaría para acreditar fundamentalmente al proceso como fenómeno de difusión, si no fuera bastante decisiva la prueba del golpe. No obstante, nuestras curvas de descenso revelan claramente la existencia de algo más privativo del electrodo y condicionado a la acción de la corriente.

Es importante señalar que en casi todas las experiencias se advierte desprendimiento de gases. Obsérvese que, mientras en cloruros aparecen las primeras burbujas al iniciarse la rodilla, con potasa ya se ven al arrancar la curva, con sulfocianuros es menester alcanzar regiones muy elevadas de la segunda rama y con sales ferroso-férricas, si en el proceso catódico se desprende hidrógeno a partir de la iniciación del salto, en el proceso anódico

no se aprecia en ninguna región traza alguna de gas, al menos visiblemente.

En la comparación de gráficas destaca la oxidación anódica de sales ferroso-férricas como el proceso más reversible, y el de la potasa como el más irreversible.

Nótese en las curvas descendentes que la intensidad requerida para el salto de retroceso disminuye con arreglo al siguiente orden:

1.° Sales ferroso-férricas (proceso anódico).

2.° Sulfocianuros.

3.° Cloruros.

4.° Potasa cáustica.

Esta conducta parece guardar relación con el poder reductor de cada electrólito, toda vez que en el mismo orden crece la cantidad de oxígeno desprendido. En efecto: el Cl_2Fe es, de los electrólitos mencionados, el más reductor; por eso el salto de retroceso acontece pronto y en todo el curso de la polarización no hay lugar a la aparición de oxígeno. El sulfocianuro es menos reductor que el ión Fe^{++}, lo que justifica el notable descenso en la corriente de retroceso y que con potenciales relativamente altos aparezcan las primeras burbujas gaseosas. El ión cloro es peor reductor, ya que la despasivación la presenta muy tarde. Además, el O_2, que ya se forma al iniciarse el salto, se desprende en rendimiento progresivo al ascender por la segunda rama de polarización (5). En cuanto a la potasa, no pudiendo atribuirle ninguna acción despolarizante, por única descarga del ión OH^-, es lógico que dé el salto con una intensidad mínima y que, en todo momento, se forme O_2.

Si la irreversibilidad de un proceso y, por ende, la modificación de un electrodo, estuviera estrechamente vinculada a la descarga primaria de los iones OH^- y H^+, hallaríamos una confirmación en la polarización anódica de sales ferroso-férricas, proceso el más reversible y en cuyo transcurso—a diferencia del fenómeno catódico estudiado con el mismo electrólito y de las experiencias con cloruros y potasa—no se observa el menor indicio de gas sobre la superficie del electrodo.

La reproducción cuantitativa de todo proceso estudiado, de acuerdo con las observaciones *e*), se logra con relativa facilidad cuanto más reversible es el electrólito, ya que bastan unos minutos de espera después de cada experiencia (sal ferroso-férrica) para que el electrodo, escasamente afectado, recobre su estado original. En casos típicamente irreversibles, por el contrario, es difícil la reproducibilidad, ya que, como hemos visto en sulfocianuros, cloruros y potasa, no basta la calcinación, concluída la experiencia, para borrar toda huella de trabajos anteriores, es decir, la *historia* del electrodo. Sólo el tiempo puede devolverle lentamente su estado primitivo.

La prueba del golpe sobre electrodo (observación *b*) es sólo eficaz en el caso de sales ferroso-férricas, particularmente en el proceso anódico, circunstancia que confirma la existencia de una capa de difusión. La fácil reproductibilidad de esta curva es otro dato a su favor. En las experiencias con sulfocianuros, cloruros y potasa, difícilmente reproducibles, falla aquella prue-

ba, lo que equivale a decir que la pasivación, en estos casos, depende de otras causas que afectan profundamente al electrodo.

Dejando a un lado el electrólito más reversible y en cuyo salto de pasivado hemos visto un efecto indiscutible de concentración, vamos a conjeturar sobre el origen y naturaleza de la irreversibilidad en los otros electrólitos.

Por lo que se refiere a sulfocianuros, tenemos la evidencia de una capa insoluble (persulfocianógeno), pero fácilmente descomponible en productos volátiles por encima de 150° C., cuya aparición es paralela al salto de potencial. Esta polarización mecánica no va acompañada de potenciales tan bajos como en las sales ferroso-férricas, ni tan altos como en cloruros y potasa. Tiene interés conocer, no obstante, qué trabajos recientes de nuestra sección (5) sobre polarización del platino en disoluciones de ión cloro, operando a bajas densidades de corriente, han demostrado la existencia de otro salto de potencial anterior al de la liberación de oxígeno y de magnitud menor que éste. Tal salto, cuya aparición va acompañada de las primeras moléculas de cloro gaseoso, pertenece a la misma región potencial en que se verifica la transición con sulfocianuros. Así, pues, la polarización anódica del platino ofrece dos regiones en las que aparecen cambios discontinuos de potencial. Una delimitación perfecta de estas regiones sería la prueba decisiva de que la pasividad está determinada únicamente por el potencial y la naturaleza metálica del electrodo. Sin embargo, la influencia que otros factores secundarios (óxidos, productos de electrólisis, concentración, etc.) ejercen sobre el potencial anódico, no facilitan aquella precisión. A pesar de ello, véase el resultado experimental.

Electrólito	Concentración	Amplitud del salto
Sulfocianuros	0,9 M	760 - 1.400 mVs.
Idem	0,5 »	750 - 1.300 »
Idem	0,1 »	900 - 1.250 »
Acido clorhídrico	7,5 »	820 - 860 »
Idem	4,75 »	830 - 950 »
Cloruros	1,0 »	1.300 - 1.500 »
Idem	0,5 »	1.250 - 1.550 »
Potasa cáustica	0,5 »	1.250 - 1.500 »
Idem	0,1 »	1.250 - 1.600 »

Cuantos aspectos de la oxidación anódica de sulfocianuros hemos estudiado, redujeron el fenómeno, de primer intento, al simple caso de una resistencia superficial. Pero si el hecho fuera tan sencillo, bastaría con calcinar para que, destruída la capa aislante, recobrara el electrodo su tensión original. La observación *e*) contradice este supuesto. El salto de pasivado podrá tener su primera explicación en el recubrimiento anódico merced a un producto de electrólisis, pero es innegable que, simultáneamente, tienen lugar alteraciones de otro orden difíciles de explicar.

En cuanto a las causas determinantes de la pasividad del platino en soluciones de ClK y KOH, nada hay decisivo en la bibliografía. Toda rodilla obtenida no corresponde a ondas polarográficas, y no pudiendo atribuir esta

pasivación a productos electrolíticos insolubles, se pensó, desde antiguo, en la formación de óxidos de platino o bien en aleaciones de metal-oxígeno.

La variación del poder reflector del platino con luz polarizada plana, el cambio en las propiedades fotoeléctricas, los métodos de difracción electrónica y, sobre todo, los trabajos de Bowden, Frumkin y muy recientemente Erschler (6) sobre las llamadas «curvas de carga y descarga» (tratamiento alternativo de oxidación anódica y reducción catódica), han contribuído a que la teoría de la película de óxidos sea ampliamente aceptada.

Pero el verdadero interés de estas cuestiones no está, precisamente, en la existencia de tales películas, sino en «cómo pueden formarse sobre metales en estado activo». La pregunta que se formula es: *La formación de películas de óxidos, ¿es o no la única causa determinante de la pasividad?*

Limitémonos nosotros a señalar tres hechos notables en la electrólisis de cloruro potásico y potasa con ánodo de platino:

1.° Que, confirmando trabajos anteriores de este Instituto (5), el salto de pasivación tiene lugar, aproximadamente, para un mismo potencial anódico.

2.° Que la reproductibilidad de curvas con estos dos electrólitos es mucho más difícil de conseguir que con sulfocianuros y otras sustancias, prueba evidente de una modificación más profunda de la estructura superficial o de la naturaleza metálica del electrodo.

3.° Que, en ningún caso, concluída una experiencia con electrólito irreversible, la calcinación o la inmersión del electrodo en ácidos o álcalis concentrados restituyeron al electrodo su potencial original.

Estas observaciones parecen converger a la ambigua hipótesis de que la pasividad obedece a una causa puramente física determinada exclusivamente, quizá, por el potencial y la naturaleza metálica del electrodo. Tal criterio vigorizaría la opinión de algunos autores que estiman la formación de películas protectoras de óxidos, no como *causa*, sino más bien como *efecto* de la pasividad.

Madrid, mayo de 1948.

Instituto de Química Física
«A. de Gregorio Rocasolano».

BIBLIOGRAFÍA

(1) J. A. V. Butler: «Electrocapillarity».—Föerster: «Elektrochemie Wässeriger Lösungen».

(2) Ríus y García: *Anal.*, 40-851 (1944).

(3) Karaoglanoff: *Z. Elektrochem.*, 12-5 (1906).

(4) Butler y Armstrong: *Proc. Roy. Soc.*, 137 A, 604 (1932).

(5) Ríus y Calleja: *Anal.* (1945 y 1946).

(6) Erschler: *Act. Physicochim.*, 19-139 (1944).

78. POLARIZACION ANODICA DEL PLATINO EN DISOLUCIONES QUE CONTIENEN ION CLORO. — V. CURVAS DENSIDAD DE CORRIENTE POTENCIAL EN DISOLUCIONES CLORHIDRICAS, CON DIVERSAS ADICIONES A ALTAS DENSIDADES DE CORRIENTE, *por* A. Ríus *y* J. Calleja.

SUMMARY

Current density-potential curves in solutions of a given concentration in hydrochloric acid containing other different acids are studied, and it is shown the existence of an arrest which appears for a definite potential. This agree with that found in previous papers (1) and (2), not only for hydrochloric solutions but for chlorides in alcaline solutions also.

Curves corresponding to acids solutions free from chlorine ions show greater polarisations than that containing such ions.

It is shown that the effect of different acids added to hydrochloric acid, is always a depolarizing one, in the first portions of curves (before the arrest), while in the second (after the arrest) the effect depends upon the strenght of added acids; the more strenght are depolarizing agents, as long as the less strenght acts in opposite sense.

Relations between anodic potential, current density and conductivity of acids and alkalis at high current densities are studied, concluding that concentration acts in the sense of a depolarisation quite independently of the conductivity.

Como continuación de nuestros trabajos anteriores (2), y siguiendo la misma técnica y normas experimentales expuestas en aquéllos, se estudian en éste las curvas densidad de corriente-potencial en mezclas de ácido clorhídrico de una concentración fija, igual para todas las experiencias siguientes, y otros electrólitos cuyas concentraciones varían de unas experiencias a otras, con el fin de observar la influencia tanto cualitativa como cuantitativa que ejercen las adiciones respecto de la densidad de corriente para la que en cada caso se produce la rodilla. En algunas ocasiones se han determinado también las curvas correspondientes a las sustancias adicionadas solas, como asimismo las curvas descendentes, correspondientes a ánodos previamente polarizados, con objeto de determinar la marcha de las segundas ramas que aparecen después de las rodillas en las curvas ascendentes, y, en todo caso, a fin de poder comparar los resultados obtenidos.

En todas las experiencias se ha trabajado con electrólito circulante y un gasto fijo de 8 cc. por minuto, siendo el intervalo entre las sucesivas lecturas de potencial de cinco minutos.

Los resultados obtenidos se exponen a continuación, en los siguientes apartados:

1. *Curvas ascendentes en disoluciones clorhídricas adicionadas de ácido sulfúrico.*

Los resultados obtenidos con tales disoluciones se ponen de manifiesto e las figuras 1, 2 y 3.

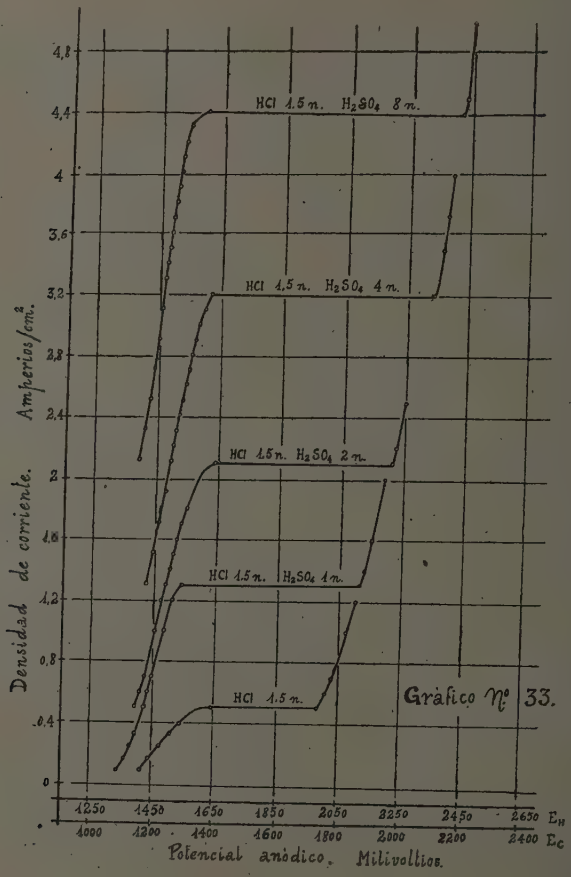


Figura 1

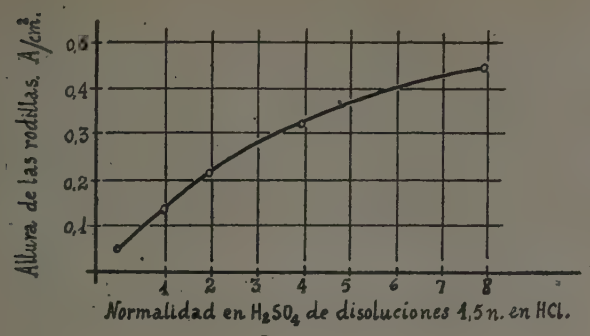
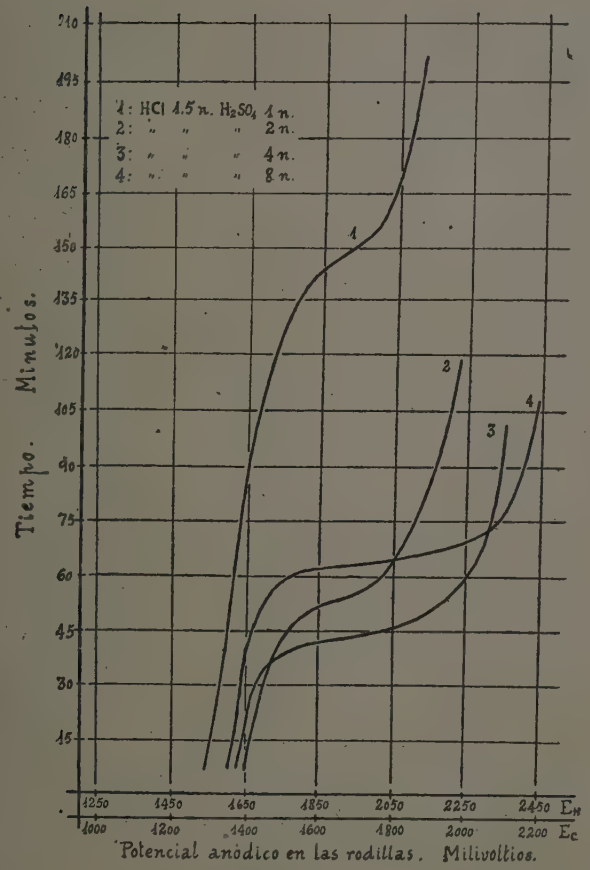

Altura de las rodillas. A/cm²
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
1 2 3 4 5 6 7 8
Normalidad en H_2SO_4 de disoluciones 1,5 n. en HCl.

Figura 2


Tiempo. Minutos.
210
195
180
165
150
135
120
105
90
75
60
45
30
15
1: HCl 1.5 n. H_2SO_4 1 n.
2: " " " 2 n.
3: " " " 4 n.
4: " " " 8 n.
1
2
3
4
1250 1450 1650 1850 2050 2250 2450 E_H
1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 E_C
Potencial anódico en las rodillas. Milivoltios.

En la primera se ha representado la marcha de las curvas densidad de corriente-potencial en disoluciones mezcla de ácidos clorhídrico y sulfúrico, en comparación con la de clorhídrico solo de la misma concentración. Los efectos, considerados desde los puntos de vista cualitativo y cuantitativo, de la presencia y concentración del ácido sulfúrico adicionado, quedan bien patentes, no sólo en las zonas de corriente límite, sino también en las primeras y segundas ramas ascendentes de las curvas. En el caso particular del sulfúrico, este efecto es contrario en ambas ramas, y el hecho se repite en algunos otros casos de que nos ocuparemos a continuación.

La figura 2 representa las alturas de las rodillas, o sea, los valores de las zonas de corriente límite en función de la concentración del ácido sulfúrico adicionado. La figura 3 muestra la variación temporal del potencial desde el momento en que se inicia la rodilla hasta qué termina, y puede verse que, de acuerdo con la figura 1, el desplazamiento es tanto más amplio—segundas ramas ascendentes de la figura 1—cuanto mayor es la concentración del ácido adicionado.

El hecho notable de que estas curvas presenten a su vez una rodilla, será considerado después.

2. *Curvas descendentes en disoluciones clorhídricas adicionadas de ácido sulfúrico.*

Los resultados obtenidos con tales experiencias se dan en el cuadro I y quedan representados en la figura 4.

CUADRO I

Superficie anódica: 0,1256 cm^2.
Velocidad del líquido: 8 cc./minuto.
Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Densidad de corriente	ELECTROLITO		
	HCl 1,5 N. H_2SO_4 1 N.	HCl 1,5 N. H_2SO_4 2 N.	HCl 1,5 N. H_2SO_4 4 N.
Amp./cm^2	POTENCIAL — (Curvas descendentes)		
0,50	2420,5 (5 lect.) 2460	(4 lect.) 2511	2422 (8 lect.) 2510,5
0,48	2459	2498	2503
0,46	2477	2484	2496,5
0,44	2438	2468,5	2489
0,42	2430	2455	2480
0,40	2424	2443	2469
0,38	2414	2432	2461
0,36	2407	2421	2451
0,34	2396	2408	2440
0,32	2385	2395	2422
0,30	2375	2384	2417
0,28	2363	2374	2406
0,26	2350	2360	2392

Densidad de corriente	ELECTROLITO		
	HCl 1,5 N. H_2SO_4 1 N.	HCl 1,5 N. H_2SO_4 2 N.	HCl 1,5 N. H_2SO_4 4 N.
A me /cm.^{2}	POTENCIAL — (Curvas descendentes)		
0,24	2322	2348	2378
0,22	2318	2333	2362
0,20	2302	2315	2346
0,18	2287	2299	2329
0,16	2269	2286	2311
0,14	2249	2266	2291
0,12	2226	2245	2273
0,10	2202	2221	2249
0,08	2177	2190	2219
0,06	2137	2155	2186
0,04	2097	2105	2140
0,02	2034	2045	2063
0,01	1981	1975	1991

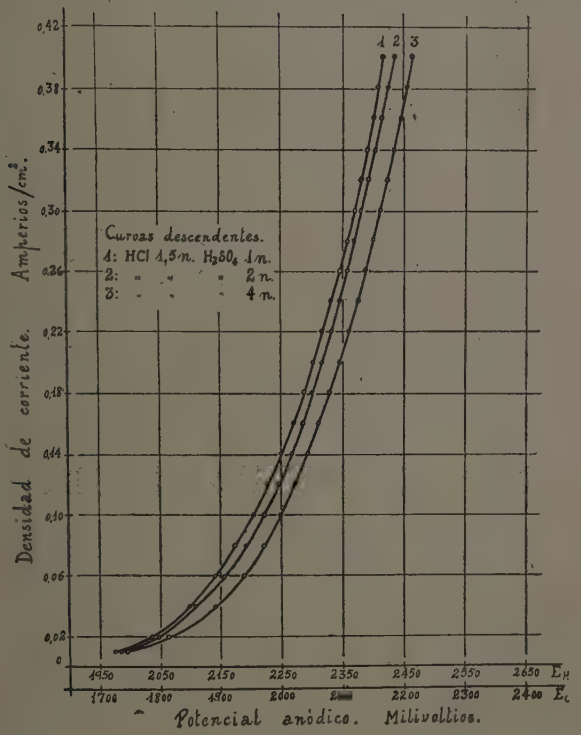


Figura 4

3. *Disoluciones sulfúricas solas.* (*Curvas ascendentes y descendentes.*)

Los resultados obtenidos se muestran en el cuadro II y figura 5.

CUADRO II

Superficie anódica: 0,13 cm².
Velocidad del líquido: 8 cc./minuto.
Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Densidad de corriente	ELECTROLITO				
	H_2SO_4 1 N.		H_2SO_4 2 N.		H_4SO_4 4 N.
	POTENCIAL (milivoltios)				
	asc.	desc.	asc.	desc.	asc.
0,50	2546	2522,5	2620	2560	
0,48	2536	2516	2612	2553	
0,46	2528	2511	2603	2545	
0,44	2519	2502	2595	2536	
0,42	2509	2490	2585	2527	
0,40	2500	—	2576	2518	
0,38	2491	2471	2568	2510	
0,36	2484	2456	2560	2502	
0,34	2473	2450	2550	2495	
0,32	2464	2432	2542	2484	
0,30	2453	2425	2534	2475	
0,28	2443	2409	2522	2427	2613
0,26	2431	2397	2510	2462	2592
0,24	2419	2385	2497	2446	2574
0,22	2406	2378	2483	2433	2555
0,20	2392	2372	2466	2426	2534
0,18	2379	2349	2452	2408	2517
0,16	2363	2334	2433	2393	2497
0,14	2346	2319	2413	2375	2477
0,12	2326	2301	2391	2356	2455
0,10	2300	2284	2365	2233	2422
0,08	2274	2264	2335	2310	2388
0,06	2251	2241	2297	2280	2345
0,04	2221	2213	2250	2241	2301
0.02	2182	2172	2188	2199	2245
0,01	2130	2135	2128	2157	2190

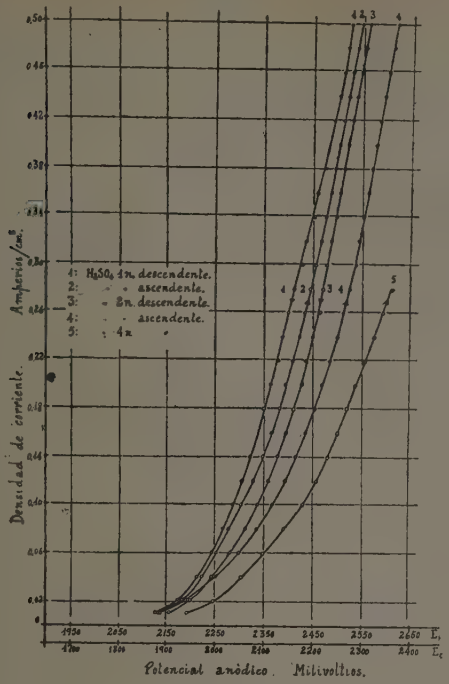


Figura 5

4. *Disoluciones clorhídricas adicionadas de ácido tricloroacético.*

El cuadro III y la figura 6 señalan las experiencias realizadas.

CUADRO III

Superficie anódica: 0,1256 cm².
Velocidad del líquido: 8 cc. por minuto.
Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Densidad de corriente	ELECTROLITO	
	HCl 1,5 N; Cl_3COOH 4 N.	HCl 1,5 N; Cl_3COOH 1 N.
Amp./cm.²	POTENCIAL (milivoltios)	
0,01	1355	1296
0,02	1379	1319
0,03	1395	1334
0,04	1410	1351
0,05	1426	1367
0,06	1439	1377
0,07	1451	1388
0,08	1464	1398
0,09	1475	1409

Densidad de corriente — Amp./cm.²	ELECTROLITO: HCl 1,5 N; Cl_3COOH 4 N. — POTENCIAL (milivoltios)	ELECTROLITO: HCl 1,5 N; Cl_3COOH 1 N. — POTENCIAL (milivoltios)
0,10	1486	1418
0,11	1499	1428
0,12	1511	1440
0,13	1525	1451
0,14	1535-1541	1463
0,15	1556-2850	1477
0,16		1493
0,17		1509
0,18		2635
0,19		2642
0,20	2863	2647
0,30	2903	2705
0,40	2943	2741

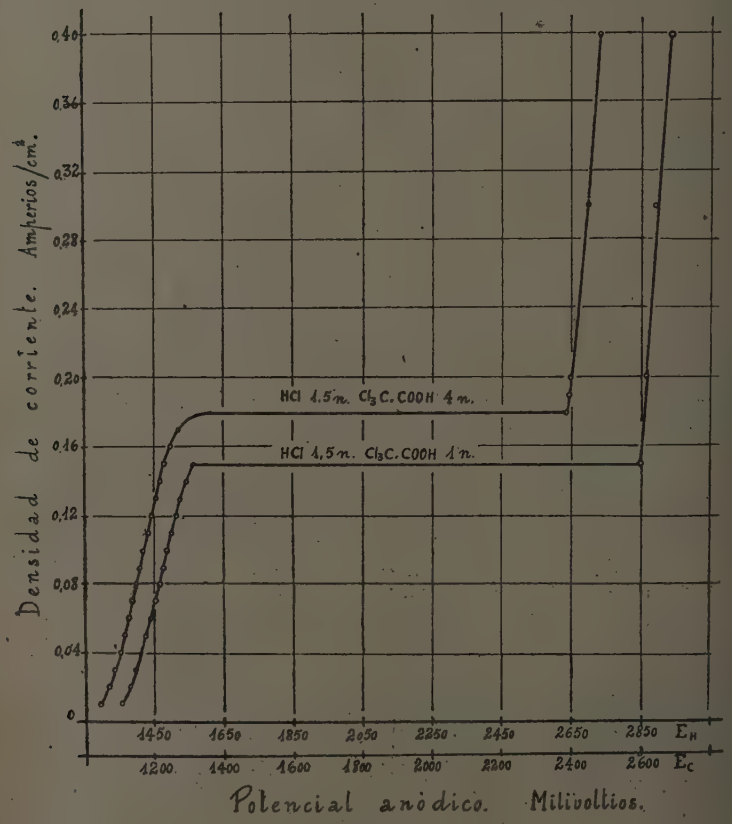


Figura 6

5. *Disoluciones de ácido tricloroacético solo.*

CUADRO IV

Superficie anódica: 0,1256 cm².
Velocidad del líquido: 8 cc. por minuto.
Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Densidad de corriente — Amp./cm.²	ELECTROLITO			
	Cl_3COOH 0,5 N.	Cl_3COOH 1 N.	Cl_3COOH 2 N	Cl_3COOH 4 N.
	POTENCIAL (milivoltios)			
0,01	2131	2237	2391	2409
0,02	2487	2708	2667	2497
0,03	2520	2758	2718	2543
0,04	2707	2793	2742	2775
0,05	2793	2813	2760	2606
0,06	2828	2830	2770	2624
0,07	2860	2841	2781	2641
0,08	2879	—	—	2657
0,09	2895	2863	2796	2674
0,10	2906	2869	2803	2685
0,11	2918		2806	2698
0,12	2928		2811	2709
0,13	2940		2820	2721
0,14			2821	2731
0,15		2909	2827	
0,20	3003		2851	2785
0,30	3100		2899	2858
0,40			2940	2930
0,50			2989	3000

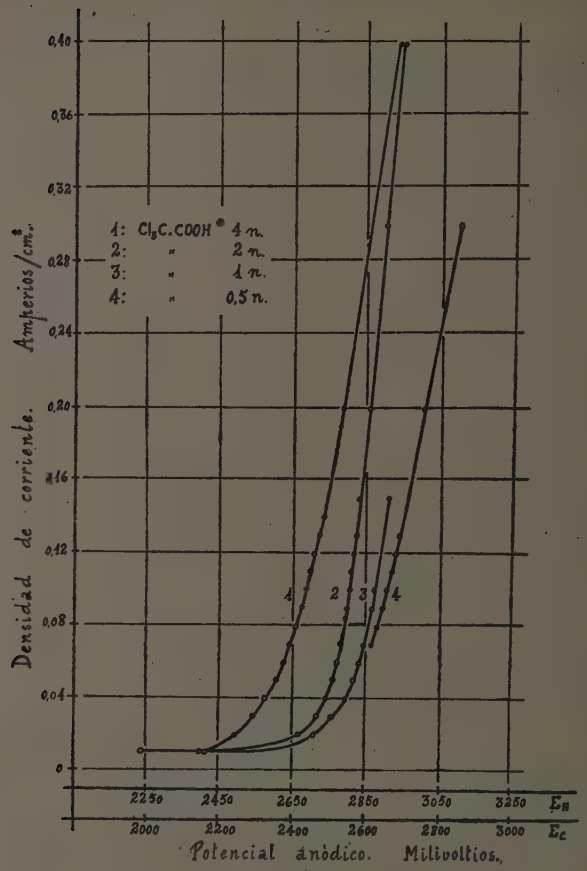


Figura 7

6. *Disoluciones clorhídricas adicionadas de ácido fosfórico.*

CUADRO V

Superficie anódica: 0,1256 cm².
Velocidad del líquido: 8 cc. por minuto.
Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Densidad de corriente	ELECTROLITO		
	HCl 1,5 N; H_3PO_4 2 N.	HCl 1,5 N; H_3PO_4 4 N.	HCl 1,5 N; H_3PO_4 8 N.
Amp./cm.²	POTENCIAL (milivoltios)		
0,01	1347	1339	1338
0,02	1372	1367	1361
0,03	1386	1385	1374
0,04	1404	1403	1389

Densidad de corriente — Amp./cm.²	ELECTROLITO		
	HCl 1,5 N; H_3PO_4 2 N.	HCl 1,5 N; H_3PO_4 4 N.	HCl 1,5 N; H_3PO_4 8 N.
	POTENCIAL (milivoltios)		
0,05	1422	1420	1406
0,06	1424	1433	1418
0,07	1442	1448	1431
0,08	1454	1463	1449
0,09	1472	1471	1464
0,10	1925-2555 (7 lecturas)	1500	1476
0,11		1544-2614 (24 lecturas)	1493
0,12			1506
0,13			1515-1522
0,14			1550-2725 (16 lecturas)
0,20	2663	2719	2799
0,30	2733	2794	2889

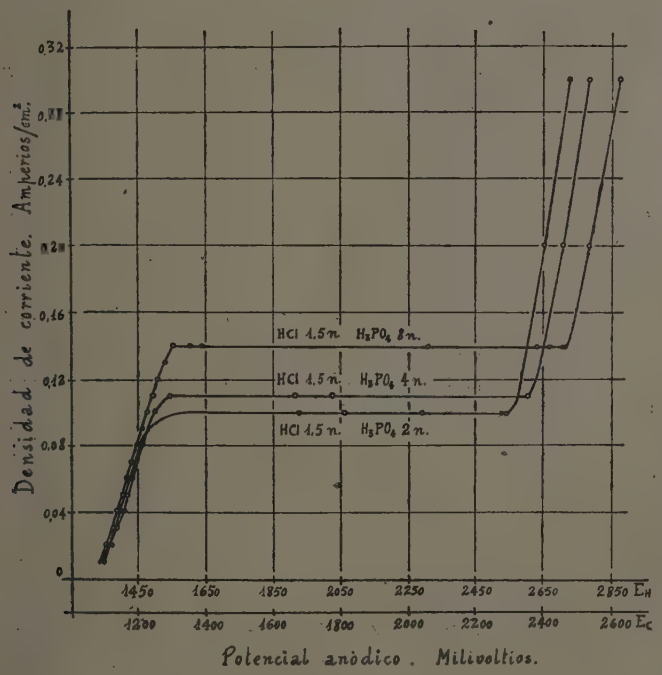


Figura 8

7. *Disoluciones clorhídricas adicionadas de ácido perclórico.*

CUADRO VI

Superficie anódica: 0,1256 cm².
Velocidad del líquido: 8 cc. por minuto.
Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Densidad de corriente — Amp./cm.²	ELECTROLITO		
	HCl 1,5 N; $HClO_4$ 0,5 N.	HCl 1,5 N; $HClO_4$ 1 N.	HCl 1,5 N; $HClO_4$ 4 N.
	POTENCIAL (milivoltios)		
0,01	1320	1325	1276
0,02	1346	1350	1299
0,03	1363	1369	1327
0,04	1386	1384	1350
0,05	1410	1405	1375
0,06	1428	1424	1393
0,07	1442	1432	1409
0,08	1456	1445	1425
0,09	1470	1463	1444
0,10	1482	1477	1456
0,11	1493	1483	1469
0,12	1505	1501	1480
0,13	1520	1514	1490
0,14	1537	1524	1505
0,15	1565-2255	1537	1514
0,16		1550	1524
0,17		1571-2203	1536
0,18			1546
0,19			1555
0,20	2309		1568-2291
0,30	2380	2292	2360

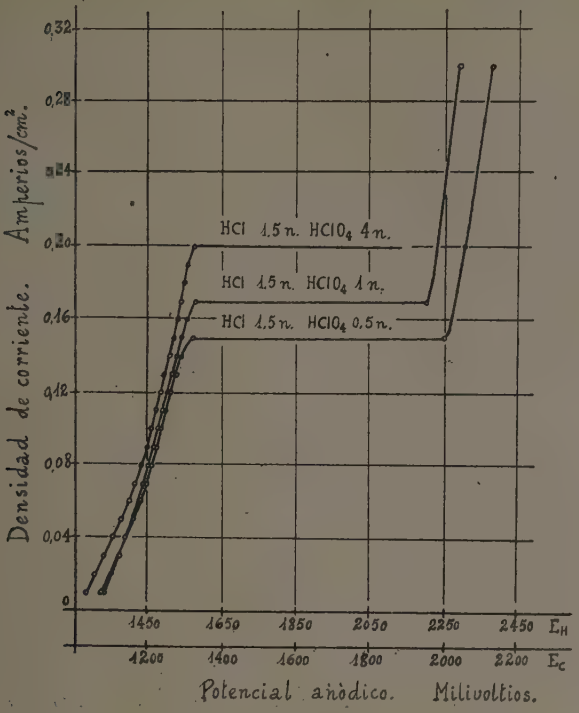


Figura 9

8. *Disoluciones de ácido perclórico solo.*

CUADRO VII

Superficie anódica: 0,1256 cm².
Velocidad del líquido: 8 cc. por minuto.
Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Densidad de corriente	ELECTROLITO		
	$HClO_4$ 2 N.	$HClO_4$ 4 N.	$HClO_4$ 7 N.
Amp./cm.²	POTENCIAL (milivoltios)		
0,01		2199-2230-2774	2544-2716-2741
0,03		2860	2862
0,05	2875	2929	2902
	(al cabo de 1,5 h.)		
0,07		2962	2922
0,09	2985	2985	2933
0,11		2998	2950
0,13	3026	3012	2961
0,20	3078	3022	2990
0,30	3123	3071	3022

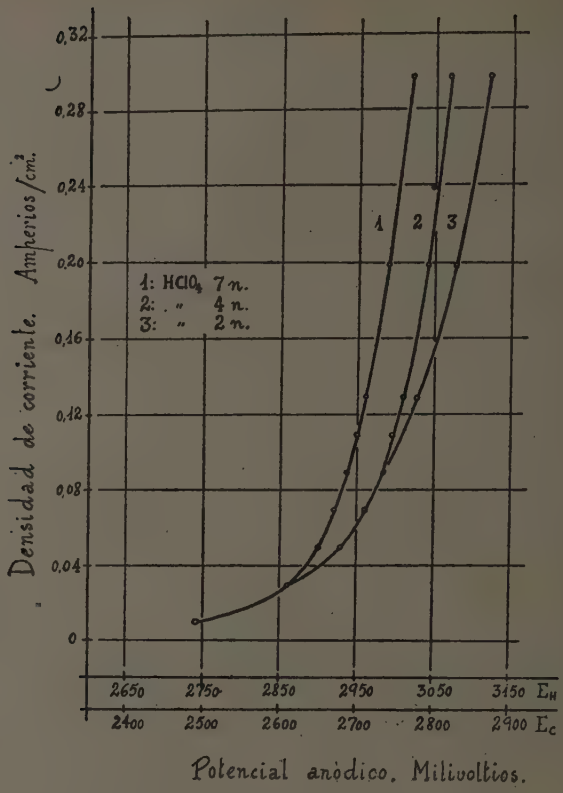


Figura 10

Los cuadros y figuras que corresponden a experiencias en que se emplea como electrólito ácido clorhídrico de una concentración dada en mezcla con otros ácidos a concentraciones variables, indican unánimemente y con toda evidencia que las curvas densidad de corriente-potencial presentan, análogamente a lo observado en las experiencias correspondientes al ácido clorhídrico solo, dos ramas ascendentes separadas por un trama horizontal de corriente límite.

Es de apreciar en los gráficos que las ramas anteriores a la rodilla se hallan desplazadas hacia la izquierda, según la naturaleza y concentración del ácido adicionado al clorhídrico, hecho repetidamente observado al estudiar la polarización a bajas densidades de corriente, y debido a la acción general despolarizante que aquellos ácidos ejercen.

En algunas de estas ramas puede observarse el cambio de curvatura que presentan respecto del eje de ordenadas—densidades de corriente—, particularmente en las proximidades del punto angular.

El valor del potencial en las primeras ramas es el que corresponde al proceso que se verifica sobre el electrodo, y que según han demostrado las expe-

riencias analíticas realizadas al efecto, consiste en la descarga de cloro iones y formación de cloro (2).

De manera unánime indican los gráficos que, sea cualquiera la naturaleza y concentración del ácido adicionado al clorhídrico—con tal que la concentración de este último sea la misma en todos los casos—, la rodilla se produce siempre para un potencial determinado de unos 1.550 milivoltios. Conviene señalar una vez más el hecho de la coincidencia de este valor con aquél para el que, a concentraciones de ión cloro sensiblemente iguales, se producen también rodillas en disoluciones alcalinas de cloruros (1).

El potencial en las segundas ramas es más elevado, ya que, según dejó demostrado la segunda experiencia analítica de (2), en estas condiciones se forma sobre el electrodo oxígeno juntamente con cloro. Según esto, el momento en que comienza a formarse oxígeno sería aquel en que se alcanzase el potencial de la rodilla.

Hay que observar que las segundas ramas, en contraposición con las primeras, no se desplazan siempre hacia la izquierda con la concentración creciente del ácido adicionado, sino que unas veces lo hacen así y otras en el sentido contrario, dependiendo de la adición.

Así, la concentración creciente de los ácidos tricloroacético, perclórico y nítrico (figuras 6 y 9) ejercen en las segundas ramas la misma acción que en las primeras, es decir, el desplazamiento de las mismas es hacia la izquierda. Por el contrario, los ácidos sulfúrico y fosfórico (figuras 1 y 8) presentan un comportamiento contrario. Esta misma marcha se advierte también en las curvas descendentes estudiadas en mezclas de clorhídrico y sulfúrico, y sulfúrico solo, así como en las ascendentes del sulfúrico, tricloroacético y perclórico cuando se electrolizan solos (figuras 4, 5, 7 y 10).

Según la figura 4, la polarización es creciente con la concentración y el aumento es de unos 50 milivoltios en el intervalo de 100 a 400 miliamperios por centímetro cuadrado, conforme se pasa de H_2SO_4 1 N a H_2SO_4 4 N. Dicho aumento se mantiene constante en el intervalo de densidad de corriente citado.

Por otra parte, algo análogo se observó al estudiar las bajas densidades de corriente, pues la figura 9 de (3) revela asimismo una polarización creciente con la concentración, siendo el aumento de unos 20 milivoltios al pasar de H_2SO_4 1 N a H_2SO_4 7,5 N y en un intervalo de densidad de corriente de 3,3 miliamperios por centímetro cuadrado.

Es curioso observar que los ácidos que producen análogos desplazamientos en ambas ramas de la curva densidad de corriente-potencial (perclórico, tricloroacético, nítrico), son más fuertes que aquellos otros que producen los desplazamientos contrarios (sulfúrico, fosfórico). Son, además, monovalentes.

De la acción que ejercen las adiciones en las primeras ramas y del valor fijo del potencial de la rodilla para una concentración fija de iones cloro, resulta otro hecho fácil de observar en las figuras 1, 6, 8 y 9, y que corroboran los anteriores: la densidad de corriente a la cual aparece la rodilla es tanto más elevada cuanto mayor es la concentración del ácido adicionado, para cada uno de los estudiados.

Esta relación entre la densidad de corriente a la que se producen las rodillas y la concentración no es lineal, sino que, como muestra la figura 2, está

representada por una curva de tipo parabólico parecida a la encontrada para las disoluciones de cloruros en medio alcalino (figura 5 de (2)).

La figura 3 indica, al mismo tiempo, que las curvas que dan la variación temporal del potencial en las rodillas, es decir, a una densidad de corriente fija, presentan a su vez rodillas, lo que nos dice que el desplazamiento del potencial no es uniforme, sino que al iniciarse y terminar la rodilla es lento, mientras que en su parte media es muy rápido, presentando un máximo. Este máximo tiene un valor tanto más elevado cuanto mayor es la concentración del ácido adicionado (curva 4 de la figura 3).

Pero si consideramos el tiempo total empleado en formarse completamente la rodilla, contando desde el momento en que se inicia hasta que la variación del potencial vuelve a ser pequeña—próximamente del mismo orden para todas las experiencias, a fin de poder comparar—, se observa entonces que este tiempo va siendo menor en las curvas de la figura 3, según el orden 3, 2, 4, 1, correspondientes a concentraciones en sulfúrico de 4N, 2N, 8N 1N, respectivamente. Así, pues, entre dicho tiempo y la concentración en sulfúrico no hay relación. Pero es en extremo sorprendente que sí la haya entre el tiempo y la concentración iónica del sulfúrico en cada caso—o la conductividad—, pues las anteriores concentraciones en sulfúrico 4, 2, 8 y 1, representan concentraciones iónicas—o conductividades decreciente en el mismo orden, según resulta claramente de la consideración de la conductividad del H_2SO_4 en función de concentración.

Así, pues, la velocidad de evolución del potencial en la rodilla en mezclas de concentración variable en sulfúrico y constante en clorhídrico, no depende de la concentración del sulfúrico, sino de la de sus iones, ya que a la concentración para la cual el sulfúrico presenta la máxima conductividad, corresponde también a la máxima velocidad de desplazamiento, decreciendo ésta en la medida en que decrece la conductividad.

Al electrolizar mezclas de clorhídrico y tricloroacético se ha podido apreciar en el ánodo un olor análogo al que se produce en la descomposición térmica del ácido tricloroacético. Particularmente al electrolizar este ácido solo, se ha observado la formación sobre el ánodo de un depósito blanco, cristalino que, formando una costra, impedía muchas veces la medida del potencial. Se trata de un cuerpo del que han podido apreciarse las siguientes propiedades: es sólido, blanco, cristalino, más denso que el agua, de bajo punto de fusión, ya que funde debajo del agua al calentar ésta ligeramente; insoluble en agua y soluble en sulfúrico diluído y en éter.

Por todos estos datos parece tratarse del tricloroacetato de triclorometilo $Cl_3C \cdot COO \cdot CCl_3$, para el que la bibliografía da los siguientes datos: punto de fusión, 34° C.; peso específico, 1,67; sólido, blanco, cristalino, soluble en éter.

Tal cuerpo podría producirse por la hidrólisis de un percuerpo, cuya formación previa serviría para explicar las subidas tan grandes que se observan en el valor del potencial.

Según Fichter, Ritsch y Paul Müller (4), al electrolizar tricloroacetatos de sodio y zinc se obtiene exclusivamente el tricloroacetato de triclorometilo, cuya formación reducen los autores a la reacción de Hofer-Moest, confirma-

la en otros casos como los de los ácidos ciclopropancarboxílico y butírico, y que consiste en la esterificación del alcohol formado como consecuencia de la electrólisis, con un exceso de ácido.

El comportamiento excepcional del ácido tricloroacético en la electrólisis, al no dar hidrocarburos ni derivados halogenados, lo explican los citados autores porque en el caso de este ácido no se forma el tricloroacetilperóxido, el cual tampoco logran obtener químicamente, concluyendo que no existe, o que, en todo caso, es extraordinariamente inestable; en cambio, admite la formación electrolítica de un ácido tricloroperacético $Cl_3C . CO . O . OH$, el cual se descompone dando anhídrido carbónico y el alcohol $Cl_3C . OH$, que con un exceso de ácido tricloroacético, y por la acción deshidratante del ánodo, da el éster citado.

Conviene señalar que los productos de descomposición del ácido tricloroperacético coinciden con los del tricloroacetato del triclorometilo obtenido electrolíticamente por Elbs y Kratz (5).

9. *Potencial, densidad de corriente y conductividad de ácidos base a altas densidades de corriente.*

Como confirmación y ampliación de otros resultados ya obtenidos a bajas densidades, se ha querido probar que tampoco a altas densidades de de corriente existe relación alguna entre el potencial y la conductividad, y que las curvas densidad de corriente-potencial aparecen siempre en cierto orden respecto de la concentración, sin presentar saltos en el mismo. Cabría esperar tales saltos por el hecho de que las curvas conductividad-concentración presentan un máximo de aquélla para una concentración dada, siempre que existiera una relación notable entre la conductividad y el potencial.

Se han llevado a cabo dos grupos distintos de experiencias con ácido nítrico y sosa, cuyos detalles se ponen de manifiesto en los cuadros y figuras que siguen:

CUADRO VIII

Superficie anódica: 0,23 cm_2.

Velocidad del líquido: 8 cc. por minuto.

Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Densidad de corriente	ELECTROLITO			
	HNO_3 2,7 N.	HNO_3 3,8 N.	HNO_3 8,5 N.	HNO_3 10,8 N.
	CONDUCTIVIDAD			
Amp /cm.^{2}	0,60	0,70	0,70	0,60
	POTENCIAL (milivoltios)			
0,013	2269-2277-2280		2210-2212	2192-2198
0,022	2302	2278-2281-2283	2231	2223
0,039	2331	2320	2257	2251,5
0,061	2353	2338	2277	2273

Densidad de corriente	ELECTROLITO			
	HNO_3 2,7 N.	HNO_3 3,8 N.	HNO_3 8,5 N.	HNO_3 10,8 N.
	CONDUCTIVIDAD			
Amp./cm ^{2}	0,60	0,70	0,70	0,60
	POTENCIAL (milivoltios)			
0,082	2370	2353	2293	2290
0,100	2380	2366	2304	2301
0,12	2394	2378	1317	2316
0,14	2402	2388	2325	2324
0,16	2409	2397	2335	2332
0,18	2417	2404	2339	2339
0,20	2425	2412	2346	2344
0,22	2430	2420	3252	2354

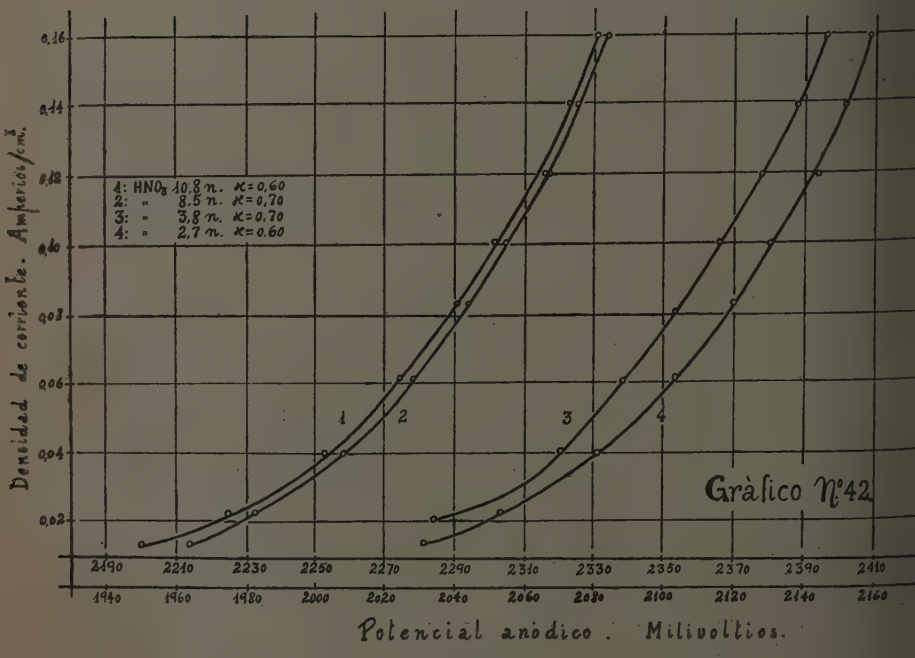


Figura 11

CUADRO IX

Superficie anódica: 0,23 cm².

Velocidad del líquido: 8 cc. por minuto.

Intervalo de lecturas: 5 minutos.

Densidad de corriente — Amp./cm.²	ELECTROLITO			
	NaOH 1,5 N.	NaOH 2,5 N.	NaOH 7,5 N.	NaOH 10,5 N.
	CONDUCTIVIDAD			
	0,2	0,275	0,275	0,2
	POTENCIAL (millivoltios)			
0,01	1499-1761	1369-1623	1275-1473	1286-1393
	(19 lect.)	(15 lect.)	(15 lect.)	(10 lect.)
0,02	1810	1674	1524	1435
0,04	1865	1747	1588	1497
0,06	1908	1804	1649	1558
0,08	1941	1846	1697	1617
0,10	1963	1876	1736	1658
0,12	1993	1912	1777	1704
0,14	2009	1932	1801	1734
0,16	2022	1949	1817	1763
0,18	2037	1971	1841	1791
0,20	2050	1992	1861	1815
0,22	2064	—	1886	1835
0,24	2081	2012	1907	1854
0,26	2098	—	1929	1874
0,28	2110	2058	1947	1893
0,30	2121	2066	1957	1903

Los cuadros y figuras precedentes muestran que, tanto en las curvas del nítrico como en las de la sosa, al aumentar la concentración de ambos el potencial se desplaza hacia valores más bajos, independientemente de la conductividad en cada caso.

Esto indica que la conductividad no ejerce ninguna influencia en estos desplazamientos, o, en todo caso, si la ejerce, existe otra causa que influye de un modo más decisivo.

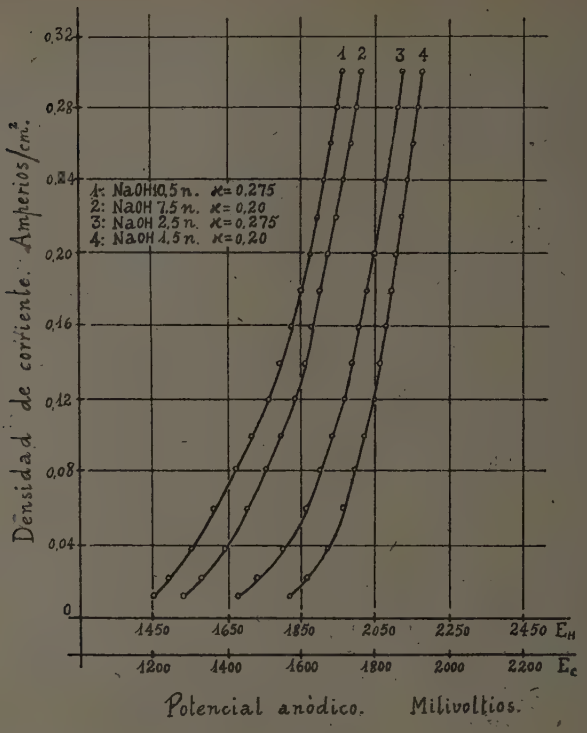


Figura 12

Puesto que tampoco existe una relación entre los potenciales de las curvas ácidas entre sí y alcalinas, respectivamente, y los valores correspondientes del pH en cada caso, parece que los desplazamientos de las curvas no dependen exclusivamente de la concentración iónica.

Las figuras 11 y 12 corroboran los resultados a que se ha llegado en otro lugar (3), cuando se trabajó en iones cloro en presencia de ácido nítrico y sosa, respectivamente: la despolarización crece con la concentración de éstos en cada caso.

Madrid, junio de 1948.

Instituto de Química-Física «A. de Gregorio Rocasolano».

BIBLIOGRAFÍA

(1) RÍUS y CALLEJA: Estos ANALES, 42, 1037 (1946).
(2) RÍUS y CALLEJA: Estos ANALES, 42, 917 (1946).
(3) RÍUS y CALLEJA: Estos ANALES, 42, 797 (1946).
(4) FICHTER, FRITSCH y P. MÜLLER: *Helv. Chim. Acta*, 6, 502 (1923).
(5) ELBS y KRATZ: *Journ. Prakt. Chem.* (2), 47, 104 (1893); 55, 502 (1897).

79. DETERMINACION CUANTITATIVA DEL ACIDO CARO, AGUA OXIGENADA Y ACIDO PERSULFURICO, *por* A. Ríus *y* C. Zulueta.

SUMMARY

Several methods have been suggested for the determination of mixtures of hydrogen peroxide, Caro's acid and persulphuric acid, but all of them proved inadequate in solving the problem. We suggest a method which we believe to be the only one with which, up to the present time, exact results may be obtained. The method consists in determining the hydrogen peroxide with permanganate, following the procedure previously described by one of the authours. The differencia between the added oxidizing powers of H_2O_2 and HSO_5^- (determined in another sample with sodium sulfite solution in the prescence of three drops of n/10 KI solution) and the value found for the hydrogen peroxide present, shows the amount of Caro's acid contained in the mixture. The persulphuric acid is determined, in still another sample, by difference between the total oxidizing power (determined with the aid of ferrous sulphate, following the original technique described) and the value found with the sulfite solution.

El problema de la determinación del agua oxigenada y de los ácidos monoper y dipersulfúrico ha sido estudiado ampliamente, sin llegar a una solución satisfactoria desde el punto de vista de la exactitud.

Una mezcla de los tres cuerpos, para ser determinada cuantitativamente, exige tres determinaciones. El estudio bibliográfico demuestra que se ha recurrido invariablemente a las siguientes:

1.ª Determinación del poder oxidante total.

2.ª Determinación de uno de los componentes.

3.ª Determinación de la suma de los otros dos componentes.

Para la primera de estas determinaciones se ha utilizado siempre el sulfato ferroso en exceso, en medio ácido y en caliente. Como demostraremos más adelante, este procedimiento puede ser exacto cuando se opera según la técnica que nosotros estudiamos y describimos con detalle, pero conduce a resultados falsos por defecto si se lleva a cabo tal como lo describen todos los autores que nos han precedido.

La determinación segunda, es decir, la de uno de los componentes, no tiene otra solución que la valoración permanganimétrica del agua oxigenada. Uno de nosotros, en 1928 (1), demostró que cuando se vierte permanganato potásico sobre una mezcla de peróxido de hidrógeno y de los perácidos del ácido sulfúrico, el final de la reacción aparece antes de lo exigido por el agua oxigenada presente. El mismo autor describió una técnica que permite la valoración permanganimétrica de este oxidante con exactitud y que, esencialmente, consiste en determinar mediante dos o tres ensayos previos la cantidad de permanganato que se decolora cuando se mezcla instantáneamente con la disolución que se quiere valorar. Este procedimiento, según hemos podido comprobar, es exacto y se puede llevar a cabo mucho más cómodamente de lo que, a primera vista, parece.

Palme (2) propone un método fundado en la determinación de monoper y diperácidos de A. v. Baeyer y V. Villiger. Se basa en el comportamiento de las tres sustancias frente al IK. El ácido de Caro oxida al ión I′ momentáneamente, mientras que el agua oxigenada la hace con lentitud, pero siempre con mayor rapidez que el ácido persulfúrico. Basándose en estas propiedades oxidantes, determina Palme el ácido de Caro con arreglo a la siguiente técnica. Se anota el momento en que se añade IK e inmediatamente se valora el yodo separado, con tiosulfato hasta la decoloración, y se lee al mismo tiempo el volumen de tiosulfato consumido. Este corresponderá:

1.° Al I producido por el ácido de Caro.

2.° Al I liberado, durante el intervalo de tiempo anotado, por el agua oxigenada y el ácido persulfúrico.

Después de la decoloración se azulea nuevamente la masa como consecuencia de la acción del agua oxigenada y del ácido persulfúrico. Entonces se añade cuidadosamente más tiosulfato, de manera que se decolore justamente la solución en un intervalo de tiempo exactamente igual al que se empleó en la primera determinación. Siguiendo esta técnica, la misma cantidad de yodo se libera por el H_2O_2 y $S_2O_8H_2$ durante la primera determinación que durante la segunda, y puesto que conocemos el yodo producido por estas sustancias en la segunda determinación, restándolo de la primera tendremos el yodo correspondiente al ácido de Caro.

En una segunda prueba, el autor determina el agua oxigenada por diferencia entre el valor hallado volumétricamente con solución de sulfito y el del monoperácido. Por último, el ácido persulfúrico lo determina con sal ferrosa.

Este método no conduce a buenos resultados, porque el ácido de Caro no deja en libertad una cantidad de yodo equivalente. Por lo tanto, si el valor del monoperácido no es exacto, como consecuencia de esto tampoco lo es el del agua oxigenada que se halla por diferencia entre la suma del SO_5H_2 y H_2O_2 y el valor del monopersulfúrico.

Otro método propuesto es de Wolffenstein y Makow (3) valorando el agua oxigenada, en solución sulfúrica, con permanganato en presencia de sulfato de manganeso. A continuación, rebajando la acidez con acetato sódico, determinan volumétricamente el ácido de Caro con solución de sulfito sódico. Y, por último, determinan el ácido persulfúrico con sulfato ferroso en exceso, valorando éste con permanganato.

Este método no es aceptable porque, como nosotros demostramos, en las condiciones en que se suele operar en volumetría no es exacta la valoración del H_2O_2 en presencia del SO_5H_2.

Así como en presencia del sulfato de manganeso en la permanganimetría directa del agua xigenada, en medio sulfúrico, la reacción transcurre rápidamente, es decir, actúan los iones Mn^{++} como catalizadores positivos de la reacción, cuando se encuentran el agua oxigenada y el ácido de Caro presentes, estos cuerpos actúan induciendo una reacción de destrucción entre las dos sustancias, de la siguiente forma:

$$S_5O_2 + H_2O_2 \rightarrow SO_4H_2 + H_2O + O_2$$

Para evitar esta acción perjudicial del sulfato de manganeso, Wolffenstein y Makow operan a grandes diluciones y hacen rápidamente la valoración con permanganato, sin que por ello se logre eliminar la inseguridad introducida por la acción catalítica de los iones manganosos.

Los iones Mn^{++} inducen también otra reacción de destrucción entre el ácido persulfúrico y el agua oxigenada, según la ecuación

$$H_2O_2 + S_2O_8H_2 \rightarrow 2\,SO_4H_2 + O_2$$

Esta reacción la descubrieron Price (4) y Friende (5). Nosotros la comprobamos valorando primeramente el agua oxigenada con MnO_4K y a continuación en presencia del ácido persulfúrico, dándonos en este caso valores bajos. Comprobamos también que la adición de sulfato de manganeso a la solución aumenta todavía el error.

En los ensayos hechos para comprobar esta destrucción del H_2O_2 operamos siempre con 10 cc. de agua oxigenada. En el siguiente cuadro expresamos los resultados obtenidos valorando el peróxido de hidrógeno con permanganato en presencia de 10 cc. de $SO_2O_8H_2$ n/10 y con adición de SO_4Mn.

Valoración de 10 cc. de H_2O_2

1.°	Directamente, sin perácidos	19,40 cc. 0,1 n.
2.°	En presencia de 10 cc. de $S_2O_8H_2$ n/10.	18,03 » »
3.°	En presencia de 10 cc. de $S_2O_8H_2$ n/10 y 10 cc. de SO_4Mn m/10	15,90 » »

Para evitar esta reacción de descomposición mutua entre el agua oxigenada y el ácido persulfúrico, Palme propone la adición de sulfato de manganeso, suponiendo que esta adición actúa de forma análoga a como lo hace al eliminar la reacción inducida en las permanganimetrías en medio clorhídrico. Las experiencias anteriores demuestran que esta opinión es insostenible.

Wolffenstein y Makow confirmaron la acción perjudicial de los iones Mn^{++} y afirman que se puede llevar a cabo la valoración sin ninguna dificultad, con diluciones suficientes, temperaturas bajas, adición de SO_4Mn, etc. El único método para determinar el H_2O_2 con MnO_4K, cuando se encuentra en presencia de estos perácidos, es el propuesto por Ríus (primera cita), que consiste en tomar una cantidad baja de MnO_4K en un crisol que se deja flotando sobre el problema, y adicionarla súbitamente sobre la solución. La solución, que todavía contiene agua oxigenada, se sigue valorando con permanganato, y la cantidad gastada es añadida, también rápidamente, a una nueva muestra, continuando luego la adición de MnO_4K con una bureta y repitiendo estas operaciones hasta que no tenga lugar un aumento en el consumo de permanganato, y este

número máximo encontrado es el que se toma como base para el cálculo del agua oxigenada en la solución.

Gleu (6) propone otro método de valoración de las tres sustancias oxidantes. Determina el ácido de Caro, en medio *débilmente sulfúrico,* añadiendo a la mezcla arsenito sódico en exceso y solución de bromuro potásico. El ácido arsenioso reacciona, en parte, con el Br_2 puesto en libertad por el ácido de Caro, y en parte directamente con el monoperácido. Después de esperar dos minutos, se valora el exceso de arsenito con solución de bromato potásico. La reacción de oxidación entre el ácido de Caro y el BrH es lenta y hay que esperar el tiempo dicho para que sea completa. Valora a continuación el agua oxigenada, en la misma solución, con permanganato, adicionando sulfato de manganeso, sirviendo como indicador para el punto final de la reacción la coloración amarilla del Br_2 libre formado por la axidación del BrH existente en la solución con el exceso de permanganato. Por último, determina el ácido persulfúrico por el método de Rupp y Siebler, en solución sulfúrica, hirviendo con ácido arsenioso en exceso y valorando éste con bromato potásico.

Tampoco es exacto este método porque, en primer lugar, el $S_2O_8H_2$ consume arsenito precisamente con mayor rapidez cuanto menos ácida es la solución, pudiendo llegar a ser cuantitativa esta reacción a la temperatura ambiente, cuando el medio es débilmente ácido o neutro, a los diez minutos de tiempo de contacto entre el perácido y el reactivo. En soluciones alcalinas se requieren tan sólo cinco minutos para que la reacción transcurra cuantitativamente, como demostraron E. Rupp y Siebler (7). Por lo tanto, el valor encontrado para el ácido de Caro depende de la cantidad de diperácido que existe en la solución y, como consecuencia, resulta también inexacto el valor hallado para el $S_2O_8H_2$, por determinarse este ácido posteriormente en la misma solución. Por otro lado, este error en la determinación del diperácido viene aumentado porque el autor añade sulfato de manganeso a la solución para valorar el H_2O_2. De igual modo que en el método de Wolffenstein y Makow los valores encontrados para el agua oxigenada son bajos y, por consiguiente, también lo son los del ácido persulfúrico.

E. I. Denisor (8) estudia la aplicación potenciométrica del método de Gleu, que no puede mejorarlo por simple cambio de técnica.

M. A. Bodin, en un trabajo que sólo conocemos por una cita del *Chemical Abstracts* (9), determina yodométricamente el ácido persulfúrico utilizando para acelerar la reacción

$$S_2O_8'' + 2\,I' \rightarrow I_2 + 2\,SO_4''$$

un catalizador constituído por sulfato cúprico y yoduro potásico. Para la determinación de las tres sustancias se toma una muestra de 10 cc. (conteniendo como máximo de 15 a 20 grs. de O activo en un litro), se añade ácido sulfúrico concentrado hasta obtener una solución 2n en ácido y se valora el agua oxigenada con permanganato. El ácido de Caro se determina a continuación con solución de tiosulfato, en presencia de dos gotas de solución de yodo. El ácido persulfúrico se determina añadiendo a la solución 10 cc. del catalizador, valorando el yodo separado con tiosulfato. No insistimos sobre este método porque, sin una técnica especial, como ya hemos dicho anteriormente, es imposible valorar con permanganato el agua oxigenada en presencia de perácidos.

Estudio de la determinación del poder oxidante total con SO_4Fe

La mayoría de los autores recomiendan determinar el poder oxidante total de las tres sustancias con sal ferrosa. Hemos comprobado, en las muchísimas experiencias realizadas, que los resultados son erróneos si se emplea la técnica de valoración corriente, porque el poder oxidante hallado es siempre bajo. Lo mismo pasa al operar con cualquiera de las mezclas de dos de estos oxidantes.

Unicamente parecen haberse dado cuenta de estos hechos Lubowsky y Dikowa (11), que dicen que determinado el poder oxidante total cuando se encuentran en presencia dos de una de estas sustancias oxidantes, se obtienen valores bajos, y los errores crecen a medida que aumenta el contenido en agua oxigenada en la solución, hasta dar cifras completamente inutilizables.

Pensando en las causas que podían ocasionar este error, empezamos estudiando la influencia que ejerce la cantidad de ácido sulfúrico que lleva la sal ferrosa, catalizadores, temperatura de la reacción, orden de mezcla entre el reactivo y la solución, dilución, rapidez en la valoración, etc., operando con mezclas binarias de estos oxidantes.

En todos los ensayos hechos con estas mezclas fueron valoradas cada una de las soluciones y mezcladas momentos antes de realizar el análisis, ya que hemos comprobado que si media algún tiempo entre la mezcla y el análisis, el poder oxidante total no concuerda con la suma de los poderes oxidantes hallados aisladamente, encontrándose valores bajos por tratarse de sustancias que reaccionan fácilmente entre sí, descomponiéndose. El ácido de Caro lo obtuvimos siguiendo la técnica recomendada por Gleu (*loc. cit.*).

Estudiando la influencia que ejerce la temperatura después de añadir el SO_4Fe sobre la solución, vimos que se obtiene el mismo resultado añadiendo el reactivo sobre la solución y después el agua caliente (como indican los autores), que calentando luego la mezcla fría hasta ebullición.

Operamos con soluciones de la siguiente concentración:

10 cc. de H_2O_2 consumen	10,40 cc. de MnO_4K n/10	
10 cc. de SO_3H_2 equivalen a	36,87 »	» »
20 cc. de SO_4Fe consumen	36,80 »	» »

Formamos una solución compuesta de 10 cc. de H_2O_2 y 10 cc. de SO_3H_2, cuyo poder oxidante total es de $10,40 + 36,87 = 47,27$ cc. de MnO_4K n/10.

Al hallar el poder oxidante total con una solución análoga añadiéndole 40 cc. de SO_4Fe y 100 cc. de agua caliente, en un ensayo, y en otra solución, operando en las mismas condiciones, hirviendo después de agregar el agua, encontramos los siguientes resultados:

Poder oxidante teórico	47,27 cc.
Poder oxidante añadiendo agua caliente	44,47 »
Poder oxidante calentando la mezcla	44,44 »

Las diferencias obtenidas son de 5,9 %. Como se desprende de este ensayo, operando como indican la generalidad de los autores, no se puede hallar el poder oxidante total con sal ferrosa.

Estudiando la influencia que podría ejercer la concentración de SO_4H_2 que lleva el SO_4Fe, vimos que este error que se encuentra al hallar el poder oxidante total aumenta con la cantidad de ácido sulfúrico de la sal ferrosa.

Operamos con una cantidad determinada de líquido problema, al que añadimos un volumen fijo de sal ferrosa, en ausencia de ácido, y, a continuación, a la misma solución oxidante le agregamos la misma cantidad de SO_4Fe, acidulando con cantidades conocidas de ácido sulfúrico en cada ensayo.

Operamos con soluciones de la siguiente composición:

10 cc. de H_2O_2 consumen ..... 8,25 cc. de MnO_4K n/10
10 cc. de SO_5H_2 equivalen a ..... 30,27 » » »
25 cc. de SO_4Fe consumen ..... 64,25 » » »
Poder oxidante teórico de la reacción. 38,75 » » »

En el siguiente cuadro expresamos los resultados obtenidos operando en las condiciones dichas.

Conc. de SO_4H_2 en el SO_4Fe	cc. de MnO_4K gastados en la valoración del exceso	Error encontrado por defecto
Sin ácido	26,17	2 %
1 %	26,65	3,1 %
4 %	27,00	4 %
8 %	27,00	4 %
16 %	27,10	4,3 %
20 %	27,20	4,5 %
35 %	27,80	6,1 %
60 %	27,90	6,4 %

Pensando en la posibilidad de que el error fuese debido a la acción de los iones férricos formados en la oxidación de la sal ferrosa por las sustancias oxidantes, ensayamos la influencia que ejerce el sulfato férrico, encontrando que el error obtenido disminuye, pero no tanto que puedan ser válidos los resultados.

Se partió de una solución compuesta de 20 cc. de H_2O_2 y 20 cc. de SO_5H_2, aproximadamente ambas de la misma concentración, cuyo poder oxidante total es equivalente a 80,25 cc. de MnO_4K n/10, e hicimos la determinación, primero, como hasta ahora hemos venido haciendo, y en otros ensayos, operando en presencia de sulfato férrico. En el siguiente cuadro expresamos los resultados obtenidos, indicando la cantidad de sal ferrosa encontrada en los distintos casos en relación con la teórica.

Cantidad teórica en exceso de SO_4Fe en cc. de MnO_4K n/10.	30,75
Exceso de SO_4Fe encontrado operando normalmente	36,00
Exceso de SO_4Fe en presencia de 30 cc. de una solución concentrada de $(SO_4)_3Fe_2$	35,00

Como confirmación de la actuación de las sales férricas ensayamos eliminarlas con ácido fosfórico que enmascara a los iones Fe^{+++}. En siguiente cuadro pueden verse los resultados obtenidos operando con una solución compuesta de 20 cc. de H_2O_2 y 20 cc. de SO_5H_2, aproximadamente en la misma concentración. El poder oxidante de la solución es equivalente a 81,60 cc. de MnO_4K n/10.

	Error encontrado en el P. O.	
Exceso teórico en cc. de MnO_4K n/10	11,6	
Exceso hallado operando normalmente	17,3	6,9 %
Exceso hallado añadiendo 10 cc. de ác. fosfórico antes de añadir el SO_4Fe	24,3	15,5 %
Exceso hallado añadiendo 10 cc. de ác. fosfórico después de añadir el SO_4Fe	16,6	6,1 %

Teniendo en cuenta que el molibdato y el vanadato amónico son buenos catalizadores para la valoración yodométrica del agua oxigenada, ensayamos si ejercía en nuestro caso una influencia beneficiosa. Observamos, como se ve en los ensayos siguientes, que el empleo de estas sustancias como catalizadores es muy perjudicial al hallar el poder oxidante total, obteniendo errores mucho mayores.

Exceso teórico de SO_4Fe en cc. de MnO_4K n/10	32,83
Exceso encontrado en cc. de MnO_4K n/10	37,00
Exceso en presencia de 30 cc. de solución diluída de vanadato amónico	64,00
Exceso en presencia de 30 cc. de solución diluída de molibdato amónico	41,00

Estudiando si el orden de adición de los reactivos influía en los resultados, observamos que el error era menor añadiendo el reactivo sobre el problema, sin que se pudiesen aceptar los resultados, por estar aún bastante distanciados del valor exacto.

Así, hallando el poder oxidante total de una solución poniéndola en una cápsula y añadiéndola sobre la sal ferrosa diluída en agua caliente, lavando las últimas porciones que quedan de sustancias oxidantes, agregando a continuación agua caliente y después enfriando la solución, encontramos un poder oxidante con un error de un 3 %, por defecto.

Añadiendo la sal ferrosa sobre el reactivo y en un espacio de tiempo corto el agua caliente, encontramos, al valorar el exceso de sal ferrosa, un poder oxidante total con un error de un 1,9 %, por defecto.

Nos llamó la atención el hecho de que al añadir el agua caliente inmediatamente después de efectuar la mezcla entre el reactivo y las sustancias oxidantes, disminuyese el error hasta 1,9 %, error más bajo de los que hasta ahora habíamos logrado obtener. Entonces pensamos que si operásemos vertiendo de golpe el reactivo sobre el problema y añadiendo inmediatamente el agua caliente, podríamos obtener errores más pequeños. En efecto; ensayamos repetidas veces y logramos obtener de esta manera resultados buenos y con errores nunca superiores a 0,4 %.

El modo de operar es el siguiente: Se pone en un vaso o en un frasco de boca ancha de unos 600 cc. de volumen la solución no excesivamente concentrada y diluída hasta unos 100 cc. con agua, y por medio de un agitador mecánico se mantiene durante la valoración bajo una fuerte agitación. En una cápsula se pone el volumen de SO_4Fe en exceso. Se coge con una mano la cápsula y con la otra un frasco lavador con agua caliente acabada de hervir. El frasco lavador debe de tener el tubo de desagüe un poco ancho para que el líquido fluya con rapidez. Una vez que esté el agitador funcionando, se añade de golpe la solución de SO_4Fe, e *inmediatamente* el agua caliente hasta unos 300 cc. Se lava ahora la cápsula con calma, añadiendo las últimas porciones de sal ferrosa. Se deja en agitación durante un minuto, se enfría con un chorro de agua y se valora el exceso de sal ferrosa con MnO_4K, dejándolo caer de un modo continuo hasta que el líquido tome una coloración ligeramente rosada.

Trabajando con soluciones incluso con un poder oxidante un poco elevado se obtienen buenos resultados. Así, operando con una solución que contiene 10 cc. de H_2O_2 y 10 cc. de SO_5H_2, cuyo poder oxidante total es equivalente a 48,35 cc. de MnO_4K n/10, encontramos en la práctica un valor de 48,2 cc., siguiendo nuestra manera de operar, es decir, un error tan sólo de un 0,3 %, que disminuye aun cuando se opera con soluciones de poder oxidante total menor.

No debe añadirse el agua caliente antes de haber añadido el sulfato ferroso, porque en este caso el error es bastante apreciable, debido a una pérdida de oxígeno ocasionada por la descomposición de las sustancias oxidantes.

A continuación realizamos unos ensayos con el objeto de averiguar la influencia de la cantidad total de oxígeno activo valorado y de la proporción en que lo forman los tres componentes SO_5H_2, H_2O_2 y $S_2O_8H_2$. Los resultados están resumidos en el cuadro siguiente:

N.º	Composición del problema (cc. 0,1 n. de O. activo)			Poder oxidante		Error por defecto en %
	SO_5H_2	H_2O_2	$S_2O_8H_2$	Teórico	Hallado	
1	6,33	41,97	20,10	68,31	67,35	1,1
2	31,65	13,99	20,10	65,74	64,50	1,8
3	2,85	13,50	3,85	20,20	20,17	0,1
4	14,20	2,66	3,90	20,76	20,73	0,1
5	6,33	13,99	20,10	40,42	40,28	0,3
6	6,33	13,99	60,30	80,62	80,32	0,3

Las experiencias 1 y 2 demuestran que el poder oxidante total no debe ser exagerado, porque entonces la cantidad de disolución de sulfato ferroso es tan grande que resulta imposible conseguir la mezcla homogénea en poco tiempo.

El error observado en estas dos experiencias desaparece en las 3 y 4, realizadas con mezclas cuyo poder oxidante total es menor, a pesar de que en ellas existe un exceso de H_2O_2 ó de SO_5H_2 sobre los demás oxidantes.

Las experiencias 5 y 6 demuestran que, aun en el caso de tener que emplear grandes cantidades de sulfato ferroso, los resultados

son aceptables si la mayor parte del poder oxidante es debido al ácido persulfúrico.

La influencia del exceso de sulfato ferroso en los resultados de la valoración puede verse en el cuadro siguiente:

N.º	Composición del problema (cc. de 0,1 n. de O. activo)			Poder oxidante		cc. de SO_4Fe	Error
	SO_5H_2	H_2O_2	$S_2O_8H_2$	Teórico	Hallado		
1	2,08	12,92	3,95	18,95	18,92	20	0,1
2	íd.	íd.	íd.	íd.	18,94	30	0,05
3	íd.	íd.	íd.	íd.	19,25	50	1,5
4	14,2	2,68	3,90	20,76	20,72	20	0,2
5	íd.	íd.	íd.	íd.	20,73	25	0,1
6	íd.	íd.	íd.	íd.	21,1	50	1,6

Las experiencias demuestran que el empleo de grandes volúmenes de sulfato ferroso aumenta el error de la valoración.

Otra serie de experiencias utilizando sulfato ferroso con cantidades crecientes de ácido sulfúrico, hasta la proporción del 45 %, nos demostraron que este cuerpo no influye en los resultados.

Suponemos que la pérdida de oxígeno hallada al determinar el poder oxidante total con sal ferrosa, operando como han hecho los autores que nos han precedido, es debida a la formación de un compuesto intermedio, que puede ser un peróxido de hierro.

Este peróxido lo podemos suponer formado por la acción de una de las sustancias oxidantes, como, por ejemplo, el ácido de Caro, sobre el FeO:

$$2\,FeO + 4\,SO_5H_2 = 2\,FeO_2 + 4\,SO_4H_2$$

El peróxido formado reaccionaría nuevamente con el SO_5H_2, desprendiéndose oxígeno que se pierde para la valoración:

$$2\,FeOO_2 + 3\,SO_5H_2 = Fe_2O_3 + 3\,O_2 + SO_4H_2\,.$$

Otra posibilidad consiste en la descomposición espontánea del peróxido de hierro, según la reacción:

$$4\,FeOO_2 = 2\,Fe_2O_3 + 3\,O_2\,.$$

La manera de evitar la formación de este peróxido es operar con rapidez, añadiendo el sulfato ferroso en exceso de golpe y en seguida el agua caliente, para que las sustancias oxidantes reaccionen lo más rápidamente posible con el reactivo, y el exceso de SO_4Fe sea el encargado de descomponer el peróxido por una reacción del tipo

$$FeOO_2 + 3\ FeO = 2\ Fe_2O_3\ ,$$

antes de que tenga oportunidad para reaccionar con los ácidos persulfúricos.

Determinación del poder oxidante con SO_3Na_2

La determinación de la suma de los poderes oxidantes del H_2O_2 y SO_5H_2 con solución de sulfito sódico, según el procedimiento que proponemos y hemos estudiado, consiste en añadir a la solución tres gotas de IK n /10, que inmediatamente toma el color del yodo, y valorar a continuación con solución de SO_3Na_2 n/10 (estabilizada con un 5 % de etanol), hasta que empiece a palidecer la coloración. La volumetría puede seguirse perfectamente si en este momento, y no antes, se agregan unas gotas de solución de almidón y se añade más reactivo hasta decoloración completa.

El reactivo reduce el yodo liberado por las dos sustancias oxidantes, pero mientras existan éstas en la solución, será puesto nuevamente en libertad poco después de la adición del reactivo. Sólo cuando hayan sido reducidos totalmente el SO_5H_2 y H_2O_2, la decoloración definitiva del engrudo de almidón indica el final de la reacción, y la cantidad de reductor empleada corresponde a la suma de los poderes oxidantes del ácido de Caro y del agua oxigenada.

Cuando exista poco ácido de Caro, es conveniente añadir a la solución fuertemente sulfúrica un poco de molibdato amónico para que la oxidación del ácido yodhídrico por el agua oxigenada sea acelerada y coloree así la solución de un modo rápido.

Aunque son inestables las soluciones de sulfito sódico, se estabilizan bastante bien añadiéndoles 5 % de alcohol etílico. Según hemos comprobado, una solución así estabilizada, al cabo de dos o tres días de preparada, permite trabajar con ella durante todo el día valorándola solamente por la mañana, ya que la variación del

factor durante este tiempo no llega a los límites apreciables en la exactitud de la medida de volúmenes con la bureta.

Estudiamos la influencia que ejerce la cantidad de ácido sulfúrico que existe en el medio, observando que la concentración de este ácido no ejerce influencia sensible en el poder oxidante total hallado con solución de sulfito sódico. Solamente cuando es muy elevada esta concentración se llega a obtener un error de un 1 %.

Operamos con soluciones de la siguiente concentración:

10 cc. de SO_3H_2 equivalen a	12,04 cc. de	MnO_4K n/10
10 cc. de H_2O_2 consumen	12,46 »	» »
10 cc. de $S_2O_8H_2$ equivalen a	10,40 »	» »
Poder oxidante teórico con SO_3Na_2 ...	24,50 »	» »

En el siguiente cuadro expresamos los resultados obtenidos añadiendo cantidades determinadas de SO_4H_2 4 n. al líquido problema antes de efectuar la valoración:

Cantidad en cc. de SO_4H_2 4 n. añadida	Poder oxidante hallado	Error por defecto
15	24,46	0,18 %
25	24,48	0,08 %
35	24,46	0,18 %
50	24,46	0,18 %
60	24,46	0,18 %
100	24,42	0,33 %
200	24,17 24,16	1,4 %

La presencia del ácido persulfúrico no influye en la determinación del poder oxidante con solución de sulfito sódico. La única influencia que ejerce el exceso de perácido es la de que una vez efectuada la valoración aparezca con más rapidez la coloración del yoduro de almidón. El tiempo que tarda en aparecer esta coloración, en presencia de mucha cantidad de diperácido, es, en todo caso, más que suficiente para que el punto final de la reacción se perciba con exactitud.

Por la siguiente experiencia nos podemos dar una idea clara de que la presencia de gran cantidad de diperácido no influye al hallar el poder oxidante total con solución de sulfito.

SO_5H_2 en cc. 0,1 n.	H_2O_2 en cc. 0,1 n.	$S_2O_8H_2$ en cc. 0,1 n.	P. O. teórico con SO_3Na_2 0,1 n.	P. O. hallado	Error en el P. O.
9,35	10,3	10,12	19,65	19,63	0,1 por def.
9,35	10,3	101,20	19,65	19,66	0,05 por exc.

No se debe operar con mayor cantidad que las tres gotas de IK 0,1 n. A medida que se emplea mayor cantidad de este reactivo se obtienen errores por exceso, que aumentan en relación con el número de gotas de IK añadidas en exceso.

Operando con soluciones de la siguiente concentración:

10 cc. de SO_5H_2 equivalen a ..... 10,69 cc. de MnO_4K n/10
10 cc. de H_2O_2 consumen ..... 13,01 » » »
10 cc. de $S_2O_8H_2$ equivalen a ..... 10,2 » » »

encontramos los siguientes resultados:

N.° de gotas de IK n/10 añadidas	P. O. teórico con SO_3Na_2 n/10	P. O. hallado	Error en el P. O. por exceso
2-3	23,70	23,74	0,17 %
10	—	23,87	0,7 %
20	—	23,87	0,7 %
30		23,92	0,9 %

Determinación del agua oxigenada en presencia del SO_5H_2 y $S_2O_8H_2$

El único método que permite determinar el agua oxigenada con exactitud, en presencia del SO_5H_2 y $S_2O_8H_2$, es el de A. Ríus (*loc. cit.*). Operando como indica el autor, no tienen lugar las reacciones de destrucción que inducen los iones Mn^{++} formados durante la valoración.

En todos nuestros ensayos encontramos siempre una concor-

dancia absoluta entre el valor teórico y el hallado al emplear este método.

El exceso de H_2O_2 sobre el SO_5H_2 y $S_2O_8H_2$ no influye en su determinación, siempre que no sea muy concentrada la solución en peróxido de hidrógeno.

La incomodidad que a primera vista ofrece este método desaparece al poco tiempo de emplearlo. Como ya hemos dicho, con un poco de práctica a la tercera prueba se puede determinar exactamente el agua oxigenada.

En todas nuestras determinaciones usamos, en vez del crisol recomendado por el autor, un vaso ancho y pequeño, al que se le suelda perpendicularmente a su boca una varilla de vidrio. El vaso tiene aproximadamente un diámetro de unos 38 mm. y una altura suficiente para llevar la cantidad de reactivo necesaria para la valoración, que, para mayor comodidad, no debe pasar de 20 cc.

Se puede recomendar que se haga primero una valoración para orientarse, como si los demás componentes no estorbasen, y luego poner en el vaso una cantidad un poco mayor de permanganato; una vez dispuesta una nueva muestra de la solución a valorar, se coge el vaso por la varilla, introduciéndolo y agitándolo rápidamente. Operando de esta manera, la determinación del peróxido de hidrógeno es rápida y cómoda.

Resumen de la técnica preconizada para la determinación del SO_5H_2, H_2O_2 y $S_2O_8H_2$ cuando se encuentran juntos

Determinación del agua oxigenada.—En la solución no concentrada se determina, en medio sulfúrico, con permanganato aplicando el método de A. Ríus.

Determinación del ácido de Caro.—En otra muestra, cuyo poder oxidante en sulfito sódico no exceda de 30 cc. n/10, se le añaden tres gotas de IK n/10, valorando con solución de SO_3Na_2 n/10 (estabilizada con un 5 % de alcohol etílico), en medio sulfúrico, hasta que empiece a disminuir la velocidad de reaparición del color amarillo del yodo, añadiéndole entonces un poco de solución de almidón y siguiendo la valoración hasta la decoloración completa y persistente durante unos veinte segundos. Cuando exista poco ácido de Caro, se le añade a la solución fuertemente sulfúrica un

poco de molibdato amónico para que la oxidación del ácido yodhídrico por el peróxido de hidrógeno sea acelerada y coloree así la solución de un modo rápido. Por diferencia entre este valor y el obtenido para el agua oxigenada se determina el ácido de Caro.

Determinación del ácido persulfúrico.—Se halla el poder oxidante total en otra muestra, con sulfato ferroso en exceso, valorando éste con permanganato, según la técnica que hemos expuesto. Por diferencia entre este valor y el hallado con sulfito se determina el ácido persulfúrico. El poder oxidante total no debe exceder mucho de 30 cc. de MnO_4K n/10.

Para obtener resultados exactos hay que seguir la técnica siguiente: En un vaso de precipitados o en un frasco de boca ancha de unos 600 cc. de volumen, se pone la solución diluída hasta unos 100 cc. con agua. Por medio de un agitador se mantiene el líquido bajo una fuerte agitación. En una cápsula se pone la cantidad determinada de sulfato ferroso en exceso. Se coge la cápsula con una mano y con la otra un frasco lavador conteniendo el agua destilada acabada de hervir y caliente. El frasco lavador debe tener el tubo de desagüe un poco ancho para que el líquido fluya con rapidez. Se pone en marcha el agitador, se añade de golpe el sulfato ferroso en exceso e *inmediatamente* el agua caliente hasta un volumen de unos 350-400 cc. Se lavan luego, mientras continúa la agitación, las últimas porciones de sal ferrosa que quedaron en la cápsula. Se deja enfriar la solución o se enfría con un chorro de agua y se valora el exceso de Fe^{++} con MnO_4K n/10, dejándolo caer de un modo continuo hasta que la solución adquiera un tono de color ligeramente rosa.

Madrid, abril de 1948.

Instituto de Química Física
«A. de Gregorio Rocasolano».

BIBLIOGRAFIA

(1) A. Ríus Miró: *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 54, 347 (1928).

(2) Palme: *Z Anorg. Chem.*, 112, 97 (1920).

(3) Wolffenstein y Makow: *Ber.*, 56, 1768 (1923).

(4) Price: *Journ. Chem. Soc.*, 83, 546 (1903).

(5) Friende: *Journ. Chem. Soc.*, 85, 597 (1904).

(6) Gleu: *Z. Anorg. Chem.*, 195, 61 (1931).

(7) E. Rupp y G. Siebler: *Pharm. Zentralhalle*, 66, 193-196 (1925). Resumen tomado en el *Chem. Abst.*, 19, 1754 (1925).

(8) E. Denisor: Resumen en el *Chem. Abst.*, 1, 2967 (1937).

(9) M. A. Bodin: Resumen en el *Chem. Abst.*, 2, 4907 (1939).

(10) Lubowsky y Dikowa: *Kurtenqker*, pág. 206. «Analytische Chemie der Sauerstoofsauren des Schwefels».

80. APLICACIONES DE SULFITOS Y SULFATOS EN ANALISIS QUIMICO.—VIII. DETERMINACIONES CUANTITATIVAS GRAVIMETRICAS EN LA SEPARACION DE CALCIO Y ESTRONCIO. DETERMINACIONES CUANTITATIVAS GRAVIMETRICAS EN LA SEPARACION DE CALCIO Y BARIO. DETERMINACIONES CUANTITATIVAS GRAVIMETRICAS EN LA SEPARACION DE CALCIO Y PLOMO (II), *por*

T. GASPAR Y ARNAL *y* A. MATESANZ ROJO.

SUMMARY

Continuing the experimental work described in a previous paper, the authours report on the results obtained in the quantitative separations of calcium and strontium ions; calcium and barium ions and calciud and lead (II) ions.

The gravimetric determinations in all those cases described, show that the separations are quantitative and the results obtained are correct.

The pH of the acid media, employed in previous separations, have been approximately determined.

Aplicando los resultados expuestos en el trabajo anterior, en esta comunicación vamos a dar cuenta de los obtenidos en las separaciones cuantitativas de calcio y estroncio, de calcio y bario y de calcio y plomo (II).

Se iniciaron las determinaciones cuantitativas con mezclas de sales de calcio y de los otros cationes a separar, en fuertes concentraciones: de 1 gr. de las primeras y otro gramo de las segundas. Para el ensayo, como es natural, se precisa también una gran cantidad de solución precipitante de SO_3Na_2 que contenga, aproximadamente, 1 gr. de éste. (1 gr. de SO_3Na_2 anhidro puede originar, por ejemplo, 0,95 grs. de SO_3Ca ó 1,33 grs. de SO_3Sr; cantidades excesivas en toda gravimetría corriente y a las que normalmente no se debe llegar).

Los resultados obtenidos se exponen en unos cuadros a los que hacemos referencia.

La técnica operatoria es la deducida en las experiencias expuestas en el trabajo anterior.

La cantidad señalada de SO_3Na_2 se aproxima al 0,65 %, teniendo en cuenta que los volúmenes resultantes vienen a ser entre 140-160 cc. aproximadamente igual que en el cuarto ensayo,

en que se ha operado con un gran exceso de SO_3Na_2 para la solubilización posterior del SO_3Ca.

Por tanto, hace falta una cantidad de NO_3H 6,5 N de 22 cc. %, a lo que corresponde una normalidad de 1,43, y para el volumen total 140-160 cc. serán precisos 35 cc. de NO_3H 6,5 N para garantizar la solubilización completa del SO_3Ca existente.

Con objeto de asegurarse de las causas de error en las determinaciones que resultan más elevadas (sales ocluídas o SO_3Ca no disuelto), se hacían además determinaciones (*d*, de los cuadros aludidos) en las que en una primera parte de la disolución se precipitaba y disolvía el SO_3Ca con la totalidad del NO_3H calculado, agregándose la solución resultante sobre la otra segunda parte, en la que se había precipitado el sulfito de estroncio, el de bario o el de plomo (II).

Se tenía la precaución de que resultasen en los ensayos los mismos volúmenes y las mismas concentraciones de sales que en las que podríamos considerar como las verdaderas determinaciones, señaladas en los cuadros con la letra *c*. Por tanto, en el caso de ser los errores por exceso, debido a las sales ocluídas, seguirían siendo acusados, mientras quedarían suprimidos en el caso de ser originados por el SO_3Ca, sin disolver.

Asimismo se hicieron determinaciones de Sr, Ba y Pb (II), sin la presencia de iones calcio, con objeto de obtener muestras testigos, tanto en medio neutro (*a*, de los cuadros) como en medios nítricos (*b*), con objeto de asegurarse de la acción del nítrico sobre el sulfito precipitado.

Para la precipitación, filtración, sulfatación, etc., se siguió la técnica del método de uno de nosotros (T. Gaspar y Arnal), en colaboración de J. M. Poggio, para las determinaciones de Sr, Ba y Pb (II) por precipitación al estado de sulfitos (I).

La reaccionabilidad del NO_3H con los medios hidroalcohólicos, a la que hemos aludido varias veces, siendo en apariencia escasa en frío y más activa en caliente, nunca ha sido defecto apreciable, aun calentando bastante tiempo en el b. m. En el medio nítrico se puede suprimir la calefacción al b. m., pues parece favorece la formación de precipitados bien granulados, originando filtraciones correctas, aun operando en frío. Para mayor garantía, debe operarse con filtro doble.

Resultados obtenidos en las separaciones cuantitativas de Ca y Sr

Orden de las disoluciones agregadas	Grs. de SO_4Sr	
	1.ª Serie	2.ª Serie
a) 10 cc. Cl_2Sr+10 cc. SO_3Na_2	0,3335	0,3328
	0,3330	0,3340
b) 10 cc. Cl_2Sr+10 cc. SO_3Na_2+35 cc. NO_3H 6,5 N ...	0,3338	0,3327
	0,3333	0,3329
c) 10 cc. Cl_2Sr+10 cc. Cl_2Ca+10 cc. SO_3Na_2+35 cc. NO_3H	0,3341	0,3345
	0,3329	0,3343
d) 1.º (10 cc. Cl_2Ca+5 cc. SO_3Na_2+35 cc. NO_3H)+	0,3339	0,3337
+ 2.º (10 cc. Cl_2Sr+5 cc. SO_3Na_2)	0,3344	0,3328

En las determinaciones anotadas se percibe una concordancia satisfactoria y pone de manifiesto que no influye, la acidez en la que se ha operado, sobre la insolubilización del SO_3Sr. Concordancia de *a*) y *b*). Como asimismo se comprueba la solubilización total y, por consiguiente, la separación completa del ión Ca (concordancia de *b*), *c*) y *d*)). En resumen : por este procedimiento se consigue una separación cuantitativa de los iones Ca y Sr.

En la separación del Ca, según *c*), se comprobó, en dos de los precipitados, la ausencia completa del Ca en el precipitado SO_3Sr. Para cuyo objeto, los precipitados fueron disueltos sobre los filtros agujereados, con ClH y arrastrados con agua caliente. Neutralizada la solución con amoníaco e hirviendo, después de adicionar $SO_4(NH_4)_2$, se verificó la separación del SO_3Sr de las probables pequeñas cantidades de Ca, según la forma ordinaria. En el líquido filtrado, el oxalato amónico no acusó la presencia del ión calcio.

Separación de Ca y Ba. Resultados.

Orden de las disoluciones agregadas	Grs. de SO_4Ba	
	De 10 cc. De Cl_2Ba	De 5 cc. De Cl_2Ba
a) Cl_2Ba+10 cc. SO_3Na_2	0,6787 0,6981	0,3480 0,3479
b) Cl_2Ba+10 cc. SO_3Na_2+35 cc. NO_3H 6,5 H	0,6945 0,6993	0,3476 0,3482
c) Cl_2Ba+10 cc. Cl_2Ca+10 cc. SO_3Na_2+35 cc. NO_3H.	0,7002 0,7028	0,7484 0,3498
d) 1.º (Cl_2Ca + 5 cc. SO_3Na_2 + 35 cc. NO_3H) + + 2.º (10 cc. Cl_2Ba + 5 cc. SO_3Na_2)	0,7027 0,7011	0,3481 0,3480

Los resultados enseñan que en la primera serie se empleó demasiada cantidad de Cl_2Ba, pues en la segunda, con menor cantidad, se comprobó, una vez más, las ventajas de no manejar precipitados demasiado grandes, pues los lavados se hacen en mejores condiciones, etc., originando unas determinaciones más exactas. Las que se han hecho a partir de 5 cc. de Cl_2Ba, demuestran la bondad del método.

Separación de Ca y Pb (II). Resultados.

Orden de las disoluciones agregadas	Grs. de SO_4Pb	
	De 10 cc. De $(NO_3)_2Pb$	De 5 cc. De $(NO_3)_2Pb$
a) $(NO_3)_2Pb$+10 cc. SO_3Na_2	0,8690 0,8671	0,4340 0,4329
b) $(NO_3)_2Pb$+10 cc. SO_3Na_2+35 cc. NO_3H 6,5 N	0,8671 0,8687	0,4331 0,4339
c) $(NO_3)_2Pb$ + 10 cc. acetato Ca + 10 cc. SO_3Na_2 + 35 cc. NO_3H	0,8719 0,8709	0,4345 0,4345
d) 1.º (10 cc. Acet. Ca+5 cc. SO_3Na_2+35 cc. NO_3H)+ + 2.º $(NO_3)_2Pb$ + 5 cc. SO_3Na_2	0,8705 0,8717	0,4339 0,4340

Como ya queda indicado en el cuadro, las sales utilizadas en esta separación han sido el nitrato de plomo y el acetato cálcico, para evitar la presencia del ión Cl^-.

Los resultados también fueron satisfactorios, sobre todo en las muestras de 5 cc.

Insistiremos una vez más, tanto para éstas como para otras separaciones, la conveniencia de volver a redisolver los precipitados después de haber sido bien lavados y hacer nueva precipitación, etc.

Puede ocurrir que al hacer la redisolución por un ácido distinto, según los casos, que quede alguna porción sin disolver, pero ello no importa, porque se trata de la parte de sulfito que se ha transformado en sulfato, tanto de Sr como de Ba o de Pb (II). En ese caso, se filtran a través del filtro sobre el cual se va a hacer la nueva filtración de los precipitados que se obtengan en la ulterior precipitación.

Determinaciones complementarias de los pH correspondientes a los medios ácidos, empleados en las anteriores separaciones.

Estas determinaciones se hicieron con un carácter orientador, para mejor conocimiento de los medios ácidos empleados. Se realizaron utilizando el conocido aparato colorimétrico de doble cuña Bjerrum-Arrhenius.

Empleamos como soluciones indicadoras, en los distintos casos: azul de timol, viraje rojo a amarillo, en campo de pH 1,2-2,8; violeta de metilo, viraje amarillo-violeta, entre pH 0,1-3,0; bromofenol, viraje amarillo-azul, entre pH 3,0-4,6.

Los pH correspondientes a las acideces nítricas empleadas en las separaciones del sulfito de calcio de los de Sr, Ba y Pb (II), fueron: en el medio de separación corriente, de 150 cc. aproximadamente de solución hidroalcohólica al 60 por 100, con 35 cc. de NO_3H 6,5 N (que hacen la solución total 1,43 N); y en presencia de las sales a preparar: 10 cc. de solución de 0,2 Ca + +10 cc. de una de las soluciones (Cl_2Sr ó Cl_2Ba) + 10 cc. de SO_3Na_2; pH resultante = 0,8.

El mismo resultado se obtuvo para las separaciones de calcio y plomo, en las que fueron reemplazados los cloruros por las sales ya indicadas de Ca y Pb (II).

Se hicieron determinaciones para estudiar la influencia en el pH de los excesos de SO_3Na_2 empleado como precipitante, observándose que su efecto es muy reducido.

Con las mismas concentraciones de las demás disoluciones, variando los volúmenes añadidos de la disolución de SO_3Na_2, se obtuvo:

Para 3 cc. de SO_3Na_2: pH = 0,8.
» 10 cc. de » pH = 0,8.
» 30 cc. de » pH = 1,0.

En el mismo volumen (150 cc.) de agua produce un pH = 0,00 la misma cantidad de ácido.

En el medio hidroalcohólico al 60 por 100 (150 cc.), el pH producido por la misma cantidad de ácido sin presencia de sales precipitantes es aproximadamente el obtenido estando ellas presentes, resultando pH=0,75.

No se ha entrado, por ahora, a hacer un estudio sobre este efecto amortiguador de la acidez del medio hidroalcohólico.

Conclusiones

1.ª Se han hecho determinaciones gravimétricas de la separación cuantitativa de los iones calcio y estroncio, siendo los resultados correctos.

2.ª Se han hecho determinaciones gravimétricas de la separación cuantitativa de los iones calcio y bario, siendo los resultados correctos.

3.ª Se han hecho determinaciones gravimétricas de la separación cuantitativa de los iones calcio y plomo (II), siendo los resultados correctos; y

4.ª Se han determinado, en forma aproximada, los pH correspondientes a los medios ácidos empleados en las anteriores separaciones.

Sección de Química Inorgánica del Instituto "Alonso Barba". Universidad de Valladolid.

Bibliografía

(1) T. Gaspar y Arnal y J. M. Poggio: An. de Fis. y Quim., 1947.

81. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE CARBONATOS Y SULFITOS. I. DETERMINACIONES CUANTITATIVAS GRAVIMETRICAS DE CARBONATOS.—I. ENSAYOS EN MEDIO ACUOSO UTILIZANDO COMO PRECIPITANTE SOLUCIONES DE CLORURO BARICO, *por* T. GASPAR Y ARNAL *y* A. MATESANZ ROJO.

SUMMARY

With the present paper we commence the general study of the problem dealing with the quantitative gravimetric determination of the carbonate-ion of sodium carbonate in different media, employing alkaline earth metal ions as precipitating agents.

We report on the precipitation of sodium carbonate solutions by solutions of barium chloride in aqueous medium. The precipitate of $BaCO_3$ obtained is converted into $BaSO_4$ and weighed, after calcination, to constant weight.

The precipitation of $BaCO_3$ should be made with a double filter.

The authours have made a careful study of the best method of the conversion of barium carbonate into barium sulfate, and suggest three methods (1). Treating the ashes obtained from the filter papers used, and the precipitate, first with a mixture of acetic acid 1 : 5, and nitric acid 1 : 5, and then, with sulphuric acid etc. (2. Treating the ashes and precipitate with dilute H_2SO_4 (slow method). Treating the precipitate and ashes, previously wetted with a few drops of water, with concentrated H_2SO_4 (rapid method) after dessication.

Gravimetric determinations show that there is no proportionality between samples of different bulk, and this is due to the occlusion of the excess of the reagent by the precipitate. This excess must be eliminated by continuous and constant washing, which causes losses, by solution of the precipitate, in samples of small bulk.

In order to obstain a greater proportionality, correction coefficients have been studied.

Valoración de carbonatos.—Frecuente preocupación de los químicos ha sido y es la valoración de los iones $CO_3^=$, siendo obvio el destacar su importancia, dada su intervención en multitud de procesos bioquímicos y las grandes cantidades de carbónico, fijado en formas diversas, en distintos minerales y el hallarse en la atmósfera como uno de los componentes permanentes de la misma.

Las aguas de los mares y de los ríos y la función clorofiliana actúan como factores destacados en la regulación de las cantidades de dicho cuerpo existentes en el aire, el cual hace de depósito, adonde afluyen las masas carbónicas procedentes de multitud de metabolismos.

En la técnica química cuenta el carbónico con apartados de gran interés.

No vamos a hacer recuento del extraordinario número de procedimientos volumétricos que se practican para su valoración, mas se descubre fácilmente un deseo de llegar a métodos gravimétricos para fundamentar con más garantía, por lo menos aparente, los resultados a obtener, incluso como comprobatorios de los volumétricos.

Este deseo viene demostrándose, con los artificios ideados para lograr gravimetrías incluso en los métodos de desplazamientos, en formas de fácil logro, unas veces, y otras, forzando los desprendimientos del gas carbónico, frecuentemente en combinación con métodos de absorción. Los métodos de absorción cumplen, en ocasiones, satisfactoriamente este designio, mas debe procurarse evitar las concurrencias de bastantes sustancias de acción conjugada con el carbónico, como el sulfuroso, etc.

En esta ruta prestan servicios muy valiosos la cal sodada, el hidróxido bárico, etc.

Remigio Fresenius fué (según anotamos luego) quien utilizó el ión carbónico, del carbonato amónico, para la determinación cuantitativa de los iones calcio, estroncio y bario; mas la inversa se ha hecho, modificada, claro está, para el CO_2, que absorbido por disoluciones de hidróxido bárico forma CO_3Ba, que, recogido por filtración, lavado, desecado y calcinado suavemente, era determinado por pesada.

Fueron F. A. Gooch y J. K. Phelps (1) los que propusieron transformar el carbonato en sulfato, disolviéndole en ClH diluído y reprecipitando con sulfúrico o sulfato amónico. El peso del sulfato bárico es 5,3 veces más grande que el del anhídrido carbónico, ventaja destacada del procedimiento.

Como único inconveniente (2) se le señala la dificultad de evitar la absorción del CO_2 de la atmósfera durante la filtración y el lavado del precipitado, habiéndose indicado diversas soluciones para orillarlas.

Nosotros, en este trabajo, no abordamos la valoración del CO_2 libre, sino el fijado en los carbonatos alcalinos.

A este respecto, dice algún autor: «Siendo los carbonatos alcalinos los únicos solubles, sólo ellos pueden ser dosados por precipitación inmediata, bien por el cloruro o por el nitrato bárico, bien por una sal cálcica; pero este procedimiento es más teórico que práctico, dada la facilidad y la exactitud con las que estos carbonatos pueden ser determinados por alcalimetría».

Para las determinaciones gravimétricas de los carbonatos se utilizan los procedimientos generales de desplazamiento de CO_2:

1.° Por simple calcinación.
2.° Por fusión con un anhídrido o una sal equivalente.
3.° Vía húmeda, por acción de un ácido.

Para la precipitación inmediata se recomienda la solución de carbonato bastante diluída, a la que se adiciona cloruro bárico o cálcico, en ligero exceso, y calentando suavemente hasta que el precipitado, al principio más o menos coposo, se haga granulento y se deposite bien.

Si la sustancia contiene bicarbonato, se agrega al principio amoníaco y se precipita así el ácido carbónico total. Si falta esta precaución, el ácido semicombinado escapará de la precipitación.

La presencia de una proporción fuerte de una sal amónica neutra (cloruro o nitrato) impide que sea completa la precipitación.

Métodos de desplazamiento por vía seca

Prescindiendo de los desplazamientos del CO_2 por vía húmeda, tan conocidos y tan criticados, haremos, de los de por vía seca, el apunte de que entre las sustancias corrientemente empleadas para la descomposición de los carbonatos a temperaturas elevadas están el anhídrido silícico, el bórax deshidratado por fusión, el pirowolframato sódico y el metafosfato sódico (la sal de fósforo fundida).

Del estudio que hemos hecho de la precipitación inmediata de los carbonatos, empleando soluciones de sales alcalino-térreas en medio acuoso o hidroalcohólico, como asimismo de la transformación de los carbonatos en sulfatos, deducimos que el poco aprecio que se ha hecho de este camino era motivado porque estaba salpicado de inconvenientes, que nosotros hemos procurado eliminar, como podrá verse en las diversas partes de la exposición de nuestras experiencias.

Parte experimental de carácter general

Fundamento.—Precipitación de los carbonatos alcalinos por los iones alcalinotérreos Ca, Sr y Ba, y transformación de estos precipitados, por tratamiento con SO_4H_2, en sulfatos, que se calcinan y pesan.

Ensayos en medio acuoso.—Inicialmente, se realizaron estas precipitaciones en medio acuoso, y posteriormente en medios hidroalcohólicos.

Como precipitante del $CO_3^=$ se usó, en toda esta primera parte, Cl_2Ba en solución acuosa.

Período inicial de tanteos.—Se hicieron numerosos ensayos, que resultaron discordantes, pero que fueron señalando guiones para el mejoramiento del método, consiguiéndose una técnica más acertada de los distintos procesos de estas determinaciones.

Las fases fundamentales en la marcha de una de estas determinaciones son las siguientes:

1.° Precipitación.
2.° Filtración y lavado.
3.° Sulfatación de los precipitados.
4.° Evaporación de ácidos.
5.° Calcinación.

1.° Precipitación

Reactivos: Soluciones de CO_3Na_2 y de Cl_2Ba.

Proceso: $CO_3Na_2 + nCl_2Ba \rightarrow CO_3Ba + 2ClNa + (n-1)\ Cl_2Ba$.

a) *Preparación y análisis del CO_3Na_2 a emplear.*—Hecho el análisis detallado del producto a emplear, solamente se observó, como impureza, indicios de ión cloro, tan escasos, que podían considerarse despreciables gravimétricamente.

Para tener soluciones de una concentración conocida utilizamos el método corriente de Gay-Lussac, calcinando el carbonato (tipo para acidimetría), del que hicimos disoluciones de 12-14 grs. de CO_3Na_2 por litro.

b) *Del exceso de precipitante Cl_2Ba.*—En las determinaciones se ha visto tiene gran importancia el modular el exceso del Cl_2Ba, pues si bien es cierto que asegura (como es corriente) una precipitación más cuantitativa, su eliminación de los precipitados es difícil, pues resiste a los lavados y origina fácilmente grandes errores por exceso.

En principio, se calcularon previamente las concentraciones de Cl_2Ba y el exceso requerido para que éste fuese siempre moderado. Posteriormente, como método más sencillo, se utilizó la fenolftaleína como indicador, puesto que con la precipitación la hidrólisis aparece modificada:

$$CO_3Na_2 + \text{fenoftaleína} + Cl_2Ba \rightarrow CO_3Ba + 2ClNa + \text{fenolftaleína}$$
Coloreada — Incolora

Agregando, después del viraje, un exceso moderado (4 ó 5 cc. de solución de Cl_2Ba).

c) *Temperatura de la precipitación.*—En general, realizada la precipitación en frío, granulaba y filtraba bien, pero a veces los filtrados eran turbios, por el paso de muy pequeñas cantidades del precipitado, que es fino.

Hecha la precipitación en caliente (los vasos del precipitado se ponían al b. m. a 80°), se verificó siempre la filtración en forma adecuada, por lo que es de recomendar se haga así.

2.° Filtración y lavado

Es de mucho interés esta fase para la técnica de las determinaciones.

a) *Filtración.*—Ya hemos aludido a ella, y únicamente añadiremos que para obtener filtrados claros es aconsejable, a veces, el empleo de doble filtro.

b) *Lavado.*—Hecho defectuosamente el lavado, origina grandes errores, por exceso, a causa de las cantidades de Cl_2Ba englobadas por el precipitado y que necesitan lavados muy repetidos para ser eliminadas completamente.

Como garantía de la eliminación completa, se adoptó la investigación del ión cloro en los filtrados, siendo necesario continuar los lavados hasta su completa eliminación.

Con cuatro o cinco lavados se consigue la eliminación completa del Cl_2Ba de los precipitados, pero a veces es necesario un sexto lavado para que desaparezcan los indicios del Cl^- de la masa del precipitado, como se pudo ver por redisolución en ácido nítrico de precipitados que habían sido sometidos a cuatro, cinco y seis lavados.

Favorece la eliminación el hacer los lavados con agua caliente, lo que, como es sabido, también hace la filtración más rápida. No deben dejarse secar los precipitados en los filtros, pues al aglutinarse en forma de costras hacen más difícil un lavado posterior, precaución que es una norma general.

El lavado excesivo, a que obliga la resistencia del Cl_2Ba a separarse del precipitado, trae consigo ligeras pérdidas de peso, proporcionales al volumen del líquido empleado en los lavados, determinándose estas diferencias filtrando sobre probetas que nos daban el volumen de los líquidos del lavado. Estas pérdidas resultaron, como es natural, ser del orden de magnitud de la solubilidad en agua de los carbonatos alcalino-térreos, en todos los casos ensayados, que, para mayor comodidad, adelantaremos también las referentes a los de Sr y Ca.

CO_3Ba : 0,002 grs. en 100 cc., 0,0002 en 10 cc.
CO_3Sr : 0,001 grs. en 100 cc., 0,0001 en 10 cc.
CO_3Ca : 0,0013 grs. en 100 cc., 0,00013 en 10 cc.

En el primer volumen, de 150 cc., en que se verifica la precipitación, por efecto del ión común del exceso de Cl_2Ba, según la constante del producto de solubilidad, por ejemplo, para CO_3Ba, $K = 1{,}9 \times 10^{-9}$, y dado el exceso de 5 cc. de Cl_2Ba al 6 %, resulta una cantidad de CO_3Ba, según los cálculos, de 4×10^{-6} grs., la que es despreciable. La parte solubilizada por los lava-

dos es, en cambio, muy de tener en cuenta, pues llegando el volumen de éstos, frecuentemente, a 60-90 cc., representan pérdidas de CO_3Ba de 0,0012 a 0,0018 grs., que ya deben tenerse en cuenta.

3.° Sulfatación de los precipitados.

a) *Desecación y separación del filtro de los precipitados.*—Efectuando bien la desecación, se separan mejor del filtro los precipitados, y esto tiene interés porque al hacer la calcinación del papel de filtro por separado, las partículas del precipitado retenido podrían transformarse (parcialmente), por ejemplo, en $CO_3Ba \rightarrow BaO + CO_2$ (formación de BaO que sería ayudada por el carbón), y el BaO daría una reacción violenta al sulfatarle directamente.

Separado el precipitado en vidrio de reloj, se procede a la calcinación del filtro, haciendo caer las cenizas en los crisoles, uniéndolas luego con los precipitados y sometiéndolo todo a la sulfatación.

b) *Sulfatación.*—Al principio se realizó con el SO_4H_2 concentrado, directamente, sobre los precipitados de los carbonatos alcalino-térreos, en los crisoles, pero la reacción resulta muy viva así, originándose salpicaduras y a veces proyecciones muy fuertes, con las consiguientes pérdidas. Las adiciones de ácido se hacían por medio de una pipeta, gota a gota.

Todavía origina una reacción rápida el SO_4H_2 diluído.

Se hicieron ensayos variados con otros ácidos a distintas concentraciones, con objeto de lograr una reacción moderadamente tranquila. Para destacar mejor las posibles salpicaduras que se produjeran, se operaba poniendo los crisoles sobre un cristal que tenía debajo una cartulina negra.

Según nuestras observaciones, el NO_3H y el ClH concentrados y el ClH diluído, presentan también el inconveniente de producir salpicaduras.

Con el NO_3H al 10 % (solución acuosa), el ataque es rápido y suave, pero no aún del todo conveniente. El acético da una viscosidad a la masa que hace no se produzcan proyecciones, pero la disolución es más lenta y además, en ocasiones, se producen burbujas que suben por las paredes del crisol.

El mejor efecto se consigue empleando una mezcla de acético 1 : 5 y NO_3H 1 : 5. Se procede después de la transformación del carbonato, a la sulfatación, agregando SO_4H_2 concentrado (0,5 cc.), despacio, o, si la reacción es fuerte, con 1 cc. de SO_4H_2 diluído 1 : 1. Este es el medio más cómodo, aunque lento, pues luego hay que hacer evaporaciones cuidadosas: 1.°, del agua, NO_3H y acético; y 2.°, del SO_4H_2 en exceso.

Método rápido.—Empleando directamente 0,5 cc. de SO_4H_2 concentrado, teniendo la precaución de humedecer primero la masa con unas gotitas de agua (muy eficaz, probablemente, por la transformación de partículas de BaO en $Ba(OH)_2$, que resta violencia a la reacción), y dejando gotear el SO_4H_2 por la pared del crisol, siempre por el mismo punto, con lo que penetra el SO_4H_2 y disuelve las partes inferiores del precipitado, evitando, las superiores, las proyecciones.

Se consigue así mayor rapidez al poder evaporar el SO_4H_2 directamente. Los dos métodos, comparados, dieron resultados iguales. Esto aclaró también

las dudas existentes sobre si no era total la transformación de CO_3Ba precipitado en SO_4Ba, agregando directamente el SO_4H_2 concentrado, por quedar parte del CO_3Ba protegido de posterior ataque por el SO_4Ba, formado sobre él.

Evaporación de los ácidos

a) *Del NO_3H, acético y agua.* — Esta evaporación, necesaria únicamente si se siguió el primer método de disolución del precipitado por ácidos diluídos, se hizo primeramente utilizando un bloque regulador de la temperatura (Maquenne). Tiene que efectuarse de una manera muy cuidadosa, pues la masa densa del precipitado de SO_4Ba queda en el fondo del crisol y decrepita fácilmente, originando proyecciones si se deja elevar demasiado la temperatura.

En el bloque, los efectos de la calefacción se inician calentándose el fondo del crisol, lo que favorece se produzcan proyecciones.

Ultimamente se hicieron las evaporaciones en la estufa o en el b. m., colocando los crisoles sobre topes agujereados de latón.

En la estufa resultaron mucho más rápidas y seguras, sin duda porque el calentamiento es más por igual en toda la masa del líquido y no mayor en el fondo; con esto, las proyecciones quedaron eliminadas. Para mayor seguridad, se protegieron siempre los crisoles.

b) *Del SO_4H_2.*—Esta evaporación se realiza a continuación de la de los ácidos NO_3H y acético, diluídos, si se disolvió el precipitado por el primer método, o directamente si se disolvió con SO_4H_2 concentrado.

La efectuamos utilizando el bloque de aluminio o simplemente el baño de arena. También se puede realizar directamente sobre tela metálica, pero hay que calentar suavemente durante largo rato, moviendo el mechero debajo de la red, lo que resulta molesto y peligroso, pues los recalentamientos por encima de la temperatura de ebullición del SO_4H_2 (339°) originan proyecciones. En cambio, en el bloque o en el baño de arena se regula con comodidad y seguridad la temperatura conveniente. A 200° suele iniciarse el desprendimiento de vapores de sulfúrico, y se consigue una evaporación rápida y regular con temperaturas de 250-300°.

La desaparición aparente de los últimos restos de sulfúrico suele ocurrir a la media hora; más rápidamente con los crisoles totalmente destapados.

5.° Calcinación de los sulfatos alcalino-térreos

Para la calcinación seguimos la técnica ya expuesta por uno de nosotros (T. Gaspar y Arnal), en colaboración con J. M. Poggio (3), y nos remitimos a todas las consideraciones expuestas en el referido trabajo y que han vuelto a ser confirmadas.

Determinaciones con soluciones de Cl_2Ba como precipitante

Para mejor centrar la exposición de la parte experimental, creemos puede ser de utilidad poner un breve recordatorio de algunas de las propiedades del carbonato bárico, desde el punto de vista que puede interesar, para el mejor enjuiciamiento de lo que presentamos.

Algunas propiedades del carbonato de bario.—La precipitación de una solución de Cl_2Ba por medio de carbonato o de hidrocarbonato amónico da un producto cristalino (Vogel) (4), (Knopfler) (5); si se parte de CO_3HK y de Cl_2Ba, disueltos al 5 %, la reacción no es completa; es necesario un exceso de reactivo o un reposo prolongado (Rose) (6). Después de Bevad (7), la velocidad de formación del CO_3Ba es grande, sobre todo al comienzo de la reacción; decrece rápidamente después de los primeros cinco minutos.

Una solución concentrada de CO_3K_2 no produce depósito en una solución de $Ba(OH)_2$, pero por dilución precipita el carbonato bárico (Karsten) (8).

Las condiciones de equilibrio entre el carbonato sódico y el Cl_2Ba han sido estudiadas por Morris (9).

La solubilidad, después de los trabajos de Kohlrausch y Rose (10), se fijó en 17 mgrs. por litro de agua a 10°, y en 24 mgrs. de carbonato a 18°; el coeficiente de temperatura para la solubilidad del carbonato a 18° es 0,013.

Los números dados por otros autores: Hollemann (11), Bineau (12), son bastante diferentes. Según Fresenius (13), el carbonato es soluble en el agua, a razón de 70,7 mgrs. por litro, hacia 16-20°, y 68 mgrs. a la temperatura de la ebullición del agua. No se indican cálculos de la solubilidad a partir de la conductibilidad eléctrica, porque la sal es parcialmente hidrolizada.

La presencia de CO_2 aumenta la solubilidad del carbonato de bario (Schlosing) (14), (Wagner) (15).

Para Rose (16), el agua hirviendo no ejerce acción química alguna sobre el carbonato. Según Bodländer (17), es hidrolizado en solución acuosa a razón de 78 a 82 %. Representando el equilibrio:

$$CO_3Ba + 2H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + CO_3H_2 .$$

Una presión de CO_2 debería disminuir la solubilidad; como es al contrario, se admite, por analogía con otros casos semejantes, que hay formación de bicarbonato soluble:

$$CO_3Ba + CO_3H_2 \longrightarrow (CO_3H)_2Ba .$$

El estudio de estos equilibrios ha sido hecho por Bodläander (18). La solubilidad en el agua, en presencia de CO_2 bajo presión, aumenta hasta 25 kilogramos; después permanece constante; la solución contiene entonces 0,59 % de carbonato y 0,79 % de bicarbonato (Hachnel (19), Mc Coy y Smith (20)). Después de estos últimos, el producto de solubilidad se fijó en:

$$(Ba^{++}) . (CO_3^{=}) = 8,1 . 10^{-9} .$$

Johnston (21) indica $7 . 10^{-9}$ para la temperatura de 16°.

Han hecho investigaciones acerca de la solubilidad en los cloruros y bromuros alcalinos varios autores, y otros han investigado la de en el nitrato amónico. Con el $ClNH_4$ a 25°, probablemente, hay formación de una sal doble (Kernot, Agustino y Pellegrino (22)).

Para la solubilidad en presencia del Cl_2Ca, Cl_2Zn, SO_4Na_2 y SO_4Zn, etc., se han hecho otros trabajos. Ehlert y Hempel (23) han estudiado la influencia del Cl_2Mg a 5° en contacto del CO_2.

Wackenrder (24) ha hecho un trabajo análogo para el CO_3K_2. En el caso de los nitratos alcalinos, se establece un equilibrio (Vecchiotti (25)).

Según Bogusky y Kayander (26), los ácidos de concentraciones equivalentes reaccionan con la misma velocidad; esto ha sido verificado por Spring (27) con los ácidos NO_3H, ClH, BrH y HI. El ataque por el ácido acético es más lento y menos regular.

El carbonato en suspensión en alcohol absoluto es atacado con una extremada lentitud por los ácidos sulfúrico, nítrico y acético; la velocidad es aumentada proporcionalmente a la cantidad de agua añadida (Pawlewsky (28)).

Se admite, según ya hemos indicado antes, que la disolución del carbonato normal en el agua saturada de CO_2 da origen a un bicarbonato soluble cuya fórmula sería $(CO_3H)_2Ba$; según Berthollet (29) y Longchamp (30), se obtiene una disolución del bicarbonato bárico por mezcla de soluciones muy diluídas de bicarbonato alcalino y de una sal de bario.

Keiser y Leavitk (31) han ensayado separar el bicarbonato por adición de un exceso de alcohol o de éter a la solución acuosa. Obtienen un precipitado blanco floconoso, que pierde rápidamente CO_2, quedando el carbonato normal.

Si a la disolución de Cl_2Ba se agrega una solución de carbonato ácido de potasio o de amonio a baja temperatura, se forma un precipitado coposo y pesado de bicarbonato, que puede ser secado entre dos hojas de papel, de filtro, enfriado. Los análisis de Keiser y Mc Master (32) corresponden a la fórmula CO_3Ba, 1,5 CO_3H_2. Es probable que en presencia del $(CO_3H)_2$ retenga todavía CO_2.

Por evaporación, las soluciones de bicarbonato dejan, en frío, una mezcla de carbonatos amorfo y cristalino, y si se hace a la ebullición, un precipitado enteramente cristalino.

El carbonato de bario no es capaz de formar sales dobles con metales alcalinos en solución acuosa (Barre (33)); sólo se consiguen por fusión, obteniéndose por este modo, también, sales triples, etc.

Resultados obtenidos en nuestras determinaciones

Los primeros resultados obtenidos, aunque discordantes, tienen un gran valor, pues las discordancias mantenían una cierta dependencia con las distintas formas de llevar la técnica del método orientando hacia su mejoramiento.

Se emplearon volúmenes proporcionales: 5, 10 y 20 cc. de la solución de CO_3Na_2 a valorar, para apreciar la constancia y proporcionalidad de las determinaciones, condición elemental para que el método pueda ser aceptado como cuantitativo gravimétrico de la determinación de carbonatos.

Inicialmente se hicieron ensayos aislados que resultaron lentos e ineficaces para la investigación de los factores modificadores de los resultados a obtener. Esta fué la razón de adoptar el plan de hacer determinaciones en series, en las que todos los factores influyentes: temperaturas, disoluciones, etcétera, eran los mismos para todas las muestras, pasando éstas por las mismas vicisitudes a lo largo de la determinación, por lo que las diferencias en los resultados sólo podían ser atribuibles a aquel factor, cuya influencia se estudiaba, modificándolo en las distintas muestras.

Las irregularidades observadas en estos primeros ensayos se atribuían a lavados defectuosos, a la ligera solubilidad de los carbonatos alcalino-térreos en el agua, a malas filtraciones, a las decrepitaciones en los procesos de evaporación y sulfatación, etc. Todo lo cual fué objeto de un estudio cuidadoso.

Primera serie de determinaciones.—Comprende los pesos hallados en SO_4Ba. Las cantidades de CO_3Na_2 correspondientes se deducen de las relaciones

$$\frac{\text{p. m. } CO_3Na_2}{\text{p. m. } SO_4Ba} = \frac{106.004}{233,92} = 0,453$$

Volumen de sol. de CO_3Na_2	Valores en SO_4Ba		
	1.ª Serie	2.ª Serie	3.ª Serie
20 cc.	0,4923	0,4956	0,4949
20 cc.	0,4788	0,4993	0,4981
10 cc.	0,2380	0,2441	0,2457
10 cc.	0,2405	[0,2636]	[0,2597]
5 cc.	0,1157	0,1158	0,1167
5 cc.	0,1165	0,1163	0,1159

En estas series se vió una disminución de peso en relación con los que les correspondían proporcionalmente en los precipitados menores (de 10 y 5 cc.) en relación con los de 20 cc.

Al mismo tiempo, se observó en las series 2.ª y 3.ª, en las determinaciones del cuarto lugar—entre paréntesis—, en que correspondió un embudo de filtración más lenta y se hicieron menor número de lavados, un aumento muy notable de peso.

Esto puso en evidencia una influencia muy destacada del mayor número de lavados en la disminución del peso de los precipitados, lo cual sólo podía atribuirse a dos causas: 1.ª, que los lavados efectuados anteriormente fueran insuficientes para eliminar todo el Cl_2Ba agregado con demasiado exceso y que, por tanto, exigiría un mayor número de lavados para su eliminación completa; y 2.ª, que el mayor número de lavados solubilizase en forma apreciable parte del CO_3Ba.

Estas dos causas pueden explicar el haber tenido pesos más reducidos de los precipitados, procedentes de muestras de 10 y 5 cc.

De momento, nos hicieron estimar como más influyente la primera de las

los causas, porque el orden de magnitud de los cambios observados es muy superior al que correspondería por solubilización del CO_3Ba, que teóricamente no pasaría de 0,0016 grs., sólo sería 0,0002 grs. los que podrían solubilizar 0 cc. de agua y en el supuesto de que se hubiera llegado a un volumen de líquidos de lavado de 80 cc., a los que nunca se llegó; además, se ve claramente que al disminuir los pesos de los precipitados correspondientes de las muestras 10 y 5 cc. se hacen más concordantes, mientras que en los filtrados lentos, con menor número de lavados, resultaron pesos más desproporcionados.

Como ya se ha dicho, se empleó la fenolftaleína como indicador para moderar el exceso de Cl_2Ba precipitante.

Para investigar en los líquidos del lavado la eliminación del ión cloro, se utilizó el nitrato de plata en disolución. Se pudo comprobar la presencia del ión cloro, en cierta abundancia, en los líquidos procedentes de los tercero y cuarto lavados, empezando a disminuir francamente en el quinto lavado y estando ausente en los del sexto. Este número de lavados se hacía menor, cuatro o cinco, en los precipitados pequeños y empleando agua caliente.

Para comprobar con mayor seguridad la eliminación completa del ión cloro, se disolvieron algunos de estos precipitados después de haber sido lavados cuatro, cinco y seis veces, y el resultado confirmó la ausencia del cloro ión.

En los segundos ensayos, cuyos resultados ponemos a continuación, se observa más concordancia; sin embargo, persisten regularmente pérdidas de peso en las muestras menores en relación con las mayores.

Resultados de las segundas determinaciones.

Volumen de sol. de CO_3Na_2	Valores en SO_4Ba		
	1.ª Serie	2.ª Serie	3.ª Serie
20 cc.	0,5417	0,5433	0,5428
20 cc.	0,5412	0,5421	0,5420
10 cc.	0,2689	0,2721	0,2713
10 cc.	0,2673	0,2697	0,2701
5 cc.	0,1327	0,1346	0,1341
5 cc.	0,1333	0,1339	0,1347

Habiendo llegado a la eliminación completa de los cloruros, los resultados por defecto pueden ser atribuídos a la solubilización del CO_3Ba por exceso de lavados, pues las pérdidas registradas parecen ser del orden de magnitud de la solubilidad en agua del precipitado.

Con objeto de confirmarlo se hicieron las filtraciones sobre probetas. En una de ellas se recogieron los líquidos de la filtración, sin haber hecho lavados, y en una segunda todos los filtrados procedentes de los lavados.

El CO_3Ba, solubilizado y contenido en el líquido de la primera filtración, cuyo volumen solía ser de 150 cc. como máximo, no es determinable gravimétricamente, pues, como sabemos, el exceso de Ba^{++} precipitante hace re-

ducir extraordinariamente la concentración del ión $CO_3^=$ en equilibrio. Siendo la constante del producto de solubilidad para el CO_3Ba: $KCO_3Ba = 1{,}9 \times 10^{-9}$, resulta, según los cálculos, 4×10^{-6} grs. la cantidad de CO_3Ba disuelto en 150 cc. de agua en presencia de un exceso de Cl_2Ba que suele ser de 5 cc. de disolución al 6 %. Esto resulta para el primer filtrado, pero no para los otros, aunque se puede decir que subsiste en disminución la causa al quedar retenido Cl_2Ba, por lo menos en parte.

Resultados de las terceras determinaciones.—Se acompañan los datos de los volúmenes de agua:

D = de decantación, L = de lavado, para resaltar su influencia en las pérdidas de peso.

Volumen de sol. de CO_3Na_2	1.ª Serie		2.ª Serie	
	SO_4Ba	Vol. de agua	SO_4Ba	Vol. de agua
20 cc.	0,5456 grs.	D = 128 cc. L = 71 cc.	0,5465 grs.	D = 138 cc. L = 89 cc.
20 cc.	0,5471 »	D = 144 cc. L = 67 cc.	0,5459 grs.	D = 141 cc. L = 46 cc.
10 cc.	0,2724 »	D = 84 cc. L = 57 cc.	0,2725 grs.	D = 132 cc. L = 85 cc.
10 cc.	0,2713 »	D = 97 cc. L = 61 cc.	0,2734 grs.	D = 139 cc. L = 82 cc.
5 cc.	0,1349 »	D = 91 cc. L = 51 cc.	0,1355 grs.	D = 137 cc. L = 80 cc.
5 cc.	0,1358 »	D = 89 cc. L = 59 cc.	0,1357 grs.	D = 131 cc. L = 78 cc.

Volumen de sol. de CO_3Na_2	3.ª Serie		4.ª Serie	
	SO_4Ba	Vol. de agua	SO_4Ba	Vol. de agua
20 cc.	0,5476 grs.	D = 158 cc. L = 93 cc.	0,5398 grs.	D = 154 cc. L = 95 cc.
20 cc.	0,5461 »	D = 151 cc. L = 96 cc.	0,5393 grs.	D = 161 cc. L = 91 cc.
10 cc.	0,2736 »	D = 97 cc. L = 48 cc.	0,2695 grs.	D = 90 cc. L = 47 cc.
10 cc.	0,2728 »	D = 91 cc. L = 52 cc.	0,2697 grs.	D = 47 cc. L = 47 cc.

Todo esto confirma la idea de que las pequeñas pérdidas acusadas son debidas a la ligera solubilidad del CO_3Ba en el agua del lavado (0,002 grs. en 100 cc.), ya que se eliminó el Cl_2Ba, y la solubilidad en el líquido decantado en presencia del Cl_2Ba se puede considerar despreciable gravimétricamente.

Cálculo de las pérdidas teóricas por lavado y comparación con las pérdidas reales de peso, representadas en SO_4Ba.—Se hacen estos cálculos para ver si están de acuerdo con nuestros supuestos.

Para abreviar, en la exposición, resumimos en la siguiente forma:

Los 0,00002 grs. de CO_3Ba eliminados por 1 cc. de agua de lavado se transforman, después de la sulfatación, en 0,000023 grs. $= 2{,}3 \times 10^{-5}$ de pérdida en SO_4Ba. Se ha tomado como factor de conversión del CO_3Ba en SO_4Ba, 1,18.

Estas pérdidas, conocidos los volúmenes del agua de lavado, medidos en las probetas y que representamos por L, se podrán presentar por $L \times 2{,}3 \times 10^{-5}$.

Para comparar estas pérdidas teóricas con las pérdidas reales, consideraremos:

P_{20} = peso del precipitado de la muestra de 20 cc.
P_{10} = » » » 10 cc.
P_5 = » » » 5 cc.

Serán $2P_{10}$ y $4P_5$ los pesos de las muestras de 10 cc. y 5 cc., respectivamente, referidos a 20 cc., y

$P_{20} + L \times 2{,}3 \times 10^{-5}$
$P_{10} + L \times 2{,}3 \times 10^{-5}$
$P_5 + L \times 2{,}3 \times 10^{-5}$, los pesos teóricos totales de CO_3Ba en las distintas muestras, resultantes de sumar a los pesos obtenidos las pérdidas teóricas por los lavados.

Los pesos teóricos totales de 10 cc. y 5 cc. referidos a 20 cc. vendrán dados por

$$2(P_{10} + L \times 2{,}3 \times 10^{-5}) \text{ y } 4(P_5 + L \times 2{,}3 \times 10^{-5}), \text{ respectivamente.}$$

De todo esto resultan los siguientes números comparativos para las últimas determinaciones, 1.ª y 4.ª serie:

Serie 1.ª

Peso real	Peso referido a 20 cc.	Agua de lavados	Pérdida teórica	Pesos totales teóricos	Pesos totales teóricos referidos a 20 cc.
P_{20}	P_{20}	L	$L \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-5}$	$P_{20} \quad L.2{,}3.10^{-5}$	$P_{20} \quad L \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-5}$
0,5466	0,5466	71 cc.	0,0016	0,5482	0,5482
0,5471	0,5471	67 cc.	0,00154	0,5486	0,5486
P_{10}	$2P_{10}$			$P_{20} + L.2{,}3.10^{-5}$	$2(P_{10} + L.2{,}3.10^{-5})$
0,2724	0,5448	57 cc.	0,0013	0,27374	0,5475
0,2713	0,5426	51 cc.	0,0012	0,2725	0,5451
P_5	$4P_5$			$P_5 + L.2{,}3.10^{-5}$	$4(P_5 + L.2{,}3.10^{-5})$
0,1349	0,5396	61 cc.	0,0014	0,1363	0,5453
0,1358	0,5432	59 cc.	0,0014	0,1370	0,5486

Serie 2.ª

P_{20}	P_{20}	L	L . 2,3 . 10^{-5}	P_{20} L . 2,3 . 10^{-5}	P_{20} L.2,3.10^{-5}
0,5465	0,5465	89 cc.	0,0020	0,5485	0,5485
0,5459	0,5459	86 cc.	0,0019	0,5478	0,5478
P_{10}	2 P_{10}			P_{10} L . 2,3 . 10^{-5}	2 (P_{20}+L 2,3.10^{-5})
0,2725	0,5450	85 cc.	0,0019	0,2744	0,5488
0,2734	0,5468	80 cc.	0,0018	0,2752	0,5504
P_5	2 P_5			P_5+L . 2,3 10^{-5}	4 (P_5 + L.2,3 10^{-5})
0,1355	0,5420	82 cc.	0,0018	0,1373	0,5492
0,1357	0,5428	78 cc.	0,0018	0,1375	0,5498

Serie 3.ª

P_{20}	P_{20}	L	L . 2,3 . 10^{-5}	P_{20} L . 2,3 . 10^{-5}	P_{20} L . 2,3 . 10^{-5}
0,5476	0,5476	93 cc.	0,0020	0,5496	0,5496
0,5461	0,5461	96 cc.	0,0021	0,5482	0,5482
P_{10}	2 P_{10}			P_{10} + L . 2,3 . 10^{-5}	2 (P_{10} + L.2,3.10^{-5}
0,2736	0,5472	48 cc.	0,0011	0,2747	0,5494
0,2728	0,5456	52 cc.	0,0012	0,2740	0,5481

Serie 4.ª

P_{20}	P_{20}	L	L . 2,3 10^{-5}	P_{20} L . 2,3 . 10^{-5}	P_{20} L . 2,3 . 10^{-5}
0,5398	0,5398	95 cc.	0,0021	0,5419	0,5419
0,5393	0,5393	91 cc.	0,0020	0,5413	0,5413
P_{10}	2 P_{10}			P_{10} + L . 2,3 10^{-5}	2 (P_{10} + L. 2,3 10^{-5})
0,2695	0,53,90	47 cc.	0,0011	0,2706	0,4512
0,2687	0,5374	44 cc.	0,0010	0,2697	0,5396

Vemos que en las series 1.ª y 2.ª los valores de la segunda columna (pesos reales referidos al volumen de 20 cc.) resultan:

$$P_{20} > 2P_{10} \geq 4P_5$$

La causa de esto se halla en el efecto de la solubilización, por haberse empleado igual volumen L próximo a 80 cc., acusándose una pérdida más marcada en los P_{10} y P_5.

En las series 3.ª y 4.ª, por ser los volúmenes de lavados $L \approx 95$ cc. para los P_{20} y $L \approx 45$ cc. para los P_{10}, las diferencias de los valores de la segunda columna son escasas, de tal manera que se puede considerar $P_{20} \approx 2P_{10}$.

En la última columna, los pesos totales teóricos, resultantes de sumar a

los reales, las pérdidas teóricas por lavados, se mantienen aproximadamente igual en sus valores comparativos a los de 20 cc.

$$P_{20} + L \times 2{,}3 \times 10^{-5} \approx 2\,(P_{10} + L \times 2{,}3 \times 10^{-5}) \approx 4\,(P_5 + L \times 2{,}3 \times 10^{-5})$$

Lo anterior pone de manifiesto que la determinación de $CO_3^=$, por el Cl_2Ba, en medio acuoso, tiene un límite de aproximación, determinado por la ligera solubilidad del CO_3Ba, y la necesidad de abundantes lavados para eliminar por completo el ión cloro. Por tanto, no es tan exacto como el caso inverso, de determinación de los iones Ba, Ca y Sr por el $CO_3(NH_4)_2$, como precipitante, en que el exceso de éste es más fácilmente eliminable y, en todo caso, volátil por calcinación.

De todos modos, se podrían conseguir por este procedimiento resultados aproximados, verificando las correcciones debidas (pérdidas teóricas, por solubilidad).

Conclusiones

1.ª Se ha hecho el estudio de la determinación cuantitativa gravimétrica del ión carbónico, del carbonato sódico, precipitando en medio acuoso con disoluciones de cloruro bárico y transformando el precipitando obtenido CO_3Ba en SO_4Ba, que se pesa, después de calcinado, hasta pesada constante. Conviene hacer la filtración del CO_3Ba con filtro doble.

2.ª Se ha hecho el estudio de la técnica más conveniente para la transformación del carbonato bárico en sulfato bárico, aconsejando tres métodos: 1.º, tratamiento de las cenizas de los filtros y el precipitado por una mezcla de ácido acético 1 : 5 y de nítrico 1 : 5, y sulfatando después con SO_4H_2, etc.; 2.º, tratando las cenizas y el precipitado con SO_4H_2 diluído (método lento), y 3.º, tratando directamente por SO_4H_2 concentrado, humedeciendo previamente con unas gotas de agua el precipitado y cenizas, después de haber sido desecado (método rápido).

3.ª Las determinaciones gravimétricas no acusan proporcionalidad entre muestras de distinta magnitud, por la retención del exceso de reactivo precipitante que hay que eliminar con gran número de lavados, originando pérdidas por disolución de precipitado en las muestras pequeñas; y

4.ª Se ha hecho un estudio de coeficientes de corrección para lograr mayor proporcionalidad.

BIBLIOGRAFIA

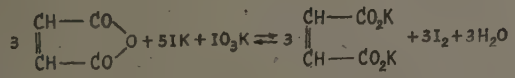
(1) F. A. Gooch y J. K. Phelps.—Zt. anorg. ch., 9, (1895).
(2) De Konninck.—Pág. 828.
(3) T. Gaspar y Arnal y J. M. Poggio.—A. S. F. Q. (1947).
(4) Vogel.—Ann. Chim. Phys. (1814).
(5) Knopfler.—Wiedm. Ann. (1889).
(6) Rose.—Pogg. Ann. (1860).
(7) Bevad.—J. Soc. Phys. Chem. Russe (1885).
(8) Karsten.—Philosophie der Chem. Berlin (1882).
(9) Morris.—Liebigs. Ann. (1882).
(10) Kohlrausch y Rose.—Z. Physik. Chem. (1893).
(11) Hollemann.—Ibid.
(12) Bineau.—Ann. Chim. Phys. (1857).
(13) Fresenius.
(14) Schlossing.—C. R. (1872).
(15) Wagner.—Z. Anal. Chem. (1867).
(16) Rose.—Pogg. Ann. (1852).
(17) Bodlander.—Z. Physik. Chem. (1900).
(18) Bodlander.—Ibid.
(19) Hachnel.—J. prakt. Chem. (1923).
(20) Mc Coy y Smith.—Ann. Chem. Soc. (1911).
(21) Johnston.—J. Ann. Chem. Soc. (1915).
(22) Kernot, Agontino y Pellegrino.—Gazz. Chimi. Itali. (1908).
(23) Ehlert y Hempl.—Zeit. Electrochem. (1912).
(24) Weckenrlder.—Liebigs. Ann. (1842).
(25) Veccechietti.—1907.
(26) Begusky y Kayander.—Ber. (1877).
(27) Spring.—Z. Physik. Chem. (1887).
(28) Pawlcwaski.—Ber. (1880).
(29) Berthollet.—Gehleus. I. (1807).
(30) Dobereiner.—Arch. Pharm. (1839).
(31) Keiser y Leavitt.—J. Am. Chem. Soc. (1908).
(32) Kejser y Mc Master.—J. Chem. Soc. (1908).
(33) Barre.—C. R. (1912).

82. CONJUGACION DE UN DOBLE ENLACE EN UN NUCLEO AROMATICO. XVIII. DIENOMETRIA CON p-BENZOQUINONA, *por* M. LORA TAMAYO y J. L. LEÓN.

SUMMARY

The authours make a study of the application of p-benzoquinone solutions to the assay of double conjugated bonds, with the purpose of substituting maleic anhydride in the determination of diene numbers, thus avoiding the deficiencies pointed out. The method is applied to fatty diene compounds (butadiene, ciclohexadiene, felandrene) and fatty-aromatic diene compounds (isoeugenol, anethol, p-metoxy-propenylnaphthalene). Conditions under which quantitative formation of the adduct is accomplished are studied in each case, and in the case of the compound dimethyl-butadiene, results are defined in connection with adducts 1 : 2 and 1 : 1 respectively.

La condensación de Diels se ha aplicado por Kauffman (1) y por Ellis y Jonnes (2) con fines analíticos a la valoración de compuestos con dobles enlaces conjugados, determinando volumétricamente el anhídrido maleico que reacciona. Para ello se mantiene el producto con un exceso de solución valorada de anhídrido maleico en benceno, tolueno, xileno o acetona a una temperatura y durante un tiempo, determinado en cada caso por ensayos previos de formación del aducto con la especie química objeto de la determinación. El anhídrido maleico en exceso, separado por lavados con agua, se valora por una acidimetría o, mejor aún, por el iodo liberado de la disolución de ioduro potásico y iodato (3):



De esta ecuación se deduce la equivalencia de 1 mol de anhídrido maleico a 1 mol de iodo.

En el análisis de grasas y aceites esenciales se ha introducido así una nueva determinación, la del *índice de dieno*, que representa el *peso en gramos de anhídrido maleico, calculado en su equivalente en iodo, que adicionan 100 gramos de grasa.*

(1) Fette und Seif, 1936, *43*, 9.
(2) Analyst., 1936, *61*, 812-6.
(3) Ber., 1937, *70*, 905.

Pero, aparte de que se puede consumir anhídrido maleico en formación de esteres por grupos OH, en un trabajo de M. Lora (4) se ha advertido que estas aplicaciones analíticas están además desfavorablemente influenciadas por dos factores, no tenidos en cuenta, que limitan considerablemente su valor, *la isomerización de olefinas y la adición sustituyente*, sistematizada en su estudio por Alder (5).

La isomerización en las condiciones de la condensación de Diels fué comprobada por D. Ayestarán en el caso del anetol (6), y seguramente a una isomerización de este origen hay que atribuir los resultados que da Kauffmann en la determinación dienométrica de felandreno.

Diels y Alder (7), en efecto, estudiaron la condensación del felandreno con anhídrido maleico, pero no dicen de ella que sea cuantitativa, a pesar de que en el mismo trabajo atribuyen esta condición a la formación del aducto de ciclopentadieno. Fundada, sin embargo, en esta condensación está la aplicación dienométrica de Kauffmann.

Corresponde al felandreno un *número de dieno* teórico de 186,5; pero procediendo sobre un producto Schuchart obtiene en sus determinaciones un valor medio de 99, y deduce por ello que el felandreno empleado sólo debe tener 53 % de la especie química pura.

Caso análogo se le presentá con el mirceno procediendo sobre un producto de Heine. El número de dieno teórico es el mismo que en el caso anterior. Experimentalmente encuentra, sin embargo, un valor medio de 145, y como conclusión, que sólo encierra 77,4 % de la especie química pura. Ni en un caso ni en otro se dan las constantes físicas de los productos empleados (densidad, índice de refracción y poder rotatorio).

No es posible, pues, basarse en los valores de dieno obtenidos en estos casos para juzgar de la exactitud y corrección del método, ya que no puede aceptarse la conclusión de que los nú-

(4) *Aplicaciones analíticas de la condensación de Diels: Examen crítico*, discurso de ingreso en la Real Academia de Farmacia, 28-1-1944.
(5) Ber., 1943, *76*, 27.
(6) *La condensación del anetol con el anhídrido maleico*. Anales de la Universidad Hispalense, año IV, núm. III.
(7) Ann., 1928, *460*, 98.

neros sean bajos porque el producto sólo tenga la proporción que el propio método a comprobar da de compuesto conjugado.

Confirmadas, como en el caso del anetol, las isomerizaciones a que las condiciones mismas de la condensación dan lugar, bien cabe atribuir a este fenómeno las anomalías encontradas, mejor que interpretarlas como impurezas del producto, algo considerable por cierto. En estudio sobre aductos de terpenos, Goodway y West (8) sostienen que el aducto α-terpineno-maleico es derivado de una mezcla de terpenos originados por isomerización, y este punto de vista encuentra apoyo en observaciones de West (9) sobre los esteres de aductos de eucarvona, mirceno, felandreno y otros compuestos terpénicos.

Por otra parte, son varios los casos de adición sustituyente citados en la bibliografía, antes de la sistematización de Alder, a que nos referimos más arriba. Sin entrar ahora en su relación, el hecho de que compuestos no conjugados puedan reaccionar con anhídrido maleico es de importancia extraordinaria, respecto del valor analítico de la reacción de Diels, lo que aconseja prevención en su empleo allí donde la formación del aducto haya de hacerse a temperatura elevada, y exige en todo caso no sólo un previo estudio experimental del proceso de adición a la especie pura, sino de su comportamiento frente a las que puedan acompañarle en el producto natural a que se pretenda aplicar la reacción.

Adiciones sustituyentes de este tipo se han producido también cuando en lugar de anhídrido maleico se emplea éter etílico del ácido azodicarbónico; pero no se cita en la bibliografía ningún caso con la p-benzoquinona, que, por otra parte, tampoco en sus ensayos de condensación ha provocado fenómenos de isomerización conocidos.

Por ello, y siendo este compuesto utilizado también como filodieno en las reacciones de Diels, por su semejanza de estructura con el anhídrido maleico, *hemos iniciado en este trabajo el estudio de la aplicación de la p-benzoquinona a la determinación cuantitativa de compuestos conjugados.*

Ciertamente que el número de aductos de p-benzoquinona conocidos es muy inferior al de los derivados de anhídrido maleico. Los primeros trabajos son de Albrecht (10), que tratan de la

(8) C. A., *34*, 5418.
(9) J. Chem. Soc., 1941.
(10) Ann., 1906, *348*, 31.

condensación con ciclopentadieno; después, Euler y Josephson (11) condensan el isopreno, y más tarde, Diels y Alder (12) hacen una interesante y valiosa aportación con su trabajo sobre nafto y antraquinonas parcialmente hidrogenadas, resultantes de condensaciones con p-benzoquinona y 1,4-naftoquinona. M. Lora y G. Fernández han actuado en dienos conjugados graso-aromáticos, obteniendo en el caso del isoeugenol un derivado de hidrofenantreno (13), y en el del 1,4-metoxipropenilnaftaleno, uno de hidrocriseno (14).

Sobre su empleo en determinaciones analíticas no se encuentra, sin embargo, referencia alguna. El principio que ha informado nuestro trabajo fué el de provocar la formación del aducto en solución valorada de p-benzoquinona y determinar después cuantitativamente el exceso de ésta por el método de Willstätter y Majina (15). Ello exige un previo conocimiento de las condiciones óptimas de formación del aducto y junto a él la fijación de los casos en que la p-benzoquinona puede ejercer efecto deshidrogenante para descontar en ellos la hidroquinona formada.

Se ha estudiado la aplicación analítica en aductos procedentes de dienos conjugados grasos y de dienos con conjugación graso-aromática. Los resultados obtenidos evidencian la posibilidad del nuevo tipo de dienometría que para alcanzar valor de generalización, aparte de un aumento en la casuística examinada, exige forzar las condiciones experimentales en los isómeros no conjugados para eliminar toda posible intervención de adiciones sustituyentes.

Como antecedente necesario, común para todos los casos, establecemos en primer término el método adoptado para valoración de p-benzoquinona y la técnica general seguida en la dienometría.

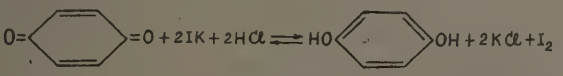
(11) Ber., 1920, *53*, 822.
(12) Ber., 1929, *62*, 2337.
(13) Anales de la S. E. F. Q., 1944, *40*, 1178.
(14) Anales de la S. E. F. Q., 1946, *42*, 1083.
(15) Ber., 1910, *43*, 1171.

EL MÉTODO ANALÍTICO GENERAL.—LA VALORACIÓN DE p-BENZOQUINONA Y SU APLICACIÓN A LA DIENOMETRÍA

a) *Valoración de p-benzoquinona.* — Son varias las técnicas descritas en la bibliografía sobre la determinación volumétrica de quinonas. Todas ellas se fundan en el poder oxidante de la quinona, y la base de su determinación es una simple volumetría de oxidación-reducción.

Las variantes de las distintas técnicas no estriban más que en el reductor empleado, y en este aspecto, excepto el método de Knecht y Hibbert (16), que emplea el tricloruro de titano, todos los demás son métodos iodométricos con sólo diferencias de detalles entre sí.

Tienen de común éstos lo reacción de oxidación del ioduro potásico por la quinona, que en medio ácido transcurre con liberación cuantitativa de iodo según el esquema:



de manera que un mol de quinona equivale a un mol de iodo. Las diferencias de los métodos estriban ahora en la forma de valorar el iodo, medio en que se realiza la reacción, etc.

Así, en el método más antiguo que se cita en la bibliografía de R. Nietzki (17), la valoración del iodo se hace por ácido sulfuroso. Este método, como han demostrado Willstätter y Doroqui (18), no es muy exacto y, por tanto, inadecuado cuando la valoración ha de transcurrir en un disolvente orgánico, por ejemplo, el éter.

A. Valeur (19) determina el iodo liberado con tiosulfato sódico, operando con soluciones alcohólicas de benzoquinona, obteniendo así números perfectamente concordantes.

Los métodos de Willstätter y Doroqui (*loc. cit.*) y de Willstätter y Majina (20) son esencialmente iguales que el de Valeur, sólo que lo extienden también al empleo de otros disolventes or-

(16) Ber., 1910, *43*, 3455.
(17) Ann. de Chem., 1882, *215*, 128.
(18) Ber., 1909, *42*, 2165.
(19) Compt. Rend., 1899, *129*, 552.
(20) Ber., 1910, *43*, 1171.

gánicos, fundamentalmente éter, y otras quinonas, toluquinona, p-xiloquinona y timoquinona.

Este método, que ha sido el adoptado por nosotros, pensando en su mayor generalidad, consiste en lo siguiente:

A la solución de quinona, sea cual fuere el disolvente empleado, se le añade exceso de ioduro potásico en solución al 30 % y 1 ó 2 cc. de ácido clorhídrico o sulfúrico concentrado. Se agita durante unos minutos en matraz de tapón esmerilado, se diluye con agua y se valora el iodo con tiosulfato sódico N/10, empleando el almidón como indicador.

De esta forma hemos obtenido los resultados que se exponen en la tabla I.

TABLA I

Quinona pesada	Quinona determinada	%
0,0628	0,0622	99,1
0,0471	0,0469	99,6
0,0628	0,0627	99,9
0,0511	0,0511	100,0
0,2112	0,2092	99,1

Aún se cita el método de Wieland (21), que no es más que el anterior modificado. Consiste en reducir la quinona a hidroquinona, agitándola con ácido acético diluído y polvo de cinc. Después se valora la hidroquinona formada. Esto se hace fundándose en que en medio alcalinizado por bicarbonato sódico, el iodo oxida cuantitativamente la hidroquinona a quinona; de modo que, lograda la reducción, se alcaliniza añadiendo un poco de bicarbonato sódico y se valora con iodo N/10, empleando como indicador el almidón.

Como quiera que por este método se puede valorar directamente hidroquinona, lo hemos escogido asimismo para aplicarlo a los casos en que hubo que determinar la hidroquinona formada en el curso de la condensación con el dieno, como se describe en la técnica general de la dienometría.

(21) Ber., 1910, *43*, 715.
(22) Ber., 1937, *70*, 905.

b) *Técnica general de dienometría con p-benzoquinona.*—La técnica seguida por nosotros en la dienometría con p-benzoquinona es idéntica en todos sus detalles generales a la seguida por Kauffmann (22) en la dienometría con anhídrido maleico como ilodieno.

La quinona, purificada por cristalizaciones sucesivas de benceno, se emplea en disolución alcohólica, tomando de ésta un volumen conocido en cada determinación.

Con el dieno se prepara igualmente una disolución en alcohol o benceno, según los casos en matraz aforado y contrastado. Tomando un volumen de esta disolución sabemos exactamente la cantidad de dieno empleada en cada ensayo.

Se operó siempre en tubo cerrado, calentando a 100° en autoclave durante un tiempo, distinto en cada caso, que oscila entre cinco y veinte horas.

El tubo empleado, de vidrio Jena, es de unos 20 cm. de longitud por 2 ó 3 cm. de diámetro.

Para realizar una determinación, se vierte en cada tubo un volumen determinado de la disolución de dieno y después la solución de quinona en cantidad tal que resulte siempre en exceso respecto de la requerida teóricamente para la formación de aducto por el dieno empleado en cada determinación.

Simultáneamente se realiza un ensayo en blanco con la disolución de quinona, compensando con el propio disolvente, alcohol o benceno, el volumen de la disolución de dieno no añadido, de forma que en todos los tubos exista siempre el mismo volumen.

Terminado el tiempo de reacción, se abre el tubo, y su contenido se recoge cuantitativamente en matraz o frasco de tapón esmerilado, se diluye con agua y se procede a la valoración iodométrica, según el método de Willstätter y Majina, ya expuesto.

En este punto de la marcha se han seguido dos directrices de trabajo con ligeras variantes: en los casos en que el dieno se empleó en disolución alcohólica, el contenido total del tubo se recogió en matraz aforado, completando el volumen con agua. La razón de esto es que como la solución resultante es perfectamente miscible y homogénea, nos permite realizar diversas valoraciones en cada ensayo sin más que tomar un volumen determinado del matraz aforado, refiriendo luego el resultado al total.

Operando así podemos también determinar en otra fracción la hidroquinona formada según el método de Wieland ya citado, que, calculada en quinona, se suma a la ya determinada para tener la cantidad total no condensada.

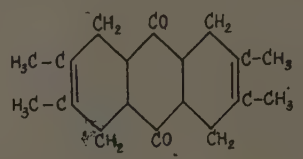
Cuando el dieno empleado lo fué en solución bencénica, el contenido del tubo se recoge directamente en el matraz o frasco de tapón esmerilado, efectuando la valoración de una vez en el total de la muestra, pues la no miscibilidad del agua añadida con la solución bencénica no permite seguir la marcha anterior.

Valorando al propio tiempo el ensayo en blanco, la quinona condensada la obtenemos por diferencia entre la quinona puesta, que da éste, y la excedente determinada en cada caso.

Dienometría en conjugaciones grasas.

A) *2,3-Dimetilbutadieno.*—Diels y Alder (23) han obtenido un aducto de p. f. 202-203°, para el que establecen una fórmula que corresponde a la condensación de un mol de quinona por dos de dieno (I).

A igual producto llega Morgan y Coulson (24), procediendo uno y otro en tubo cerrado a una temperatura próxima a 100°.



(I)

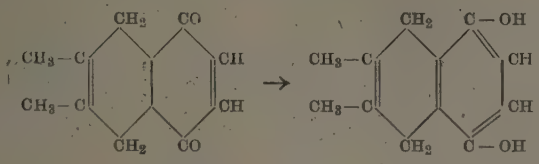
Nosotros (25), trabajando a la temperatura ordinaria, hemos caracterizado un producto correspondiente a la condensación de un mol de quinona por un mol de dieno, que funde a 116°, y continuando la calefacción por encima de esta temperatura, se solidifica a 185°, para fundir finalmente a 234°; entre ambos produc-

(23) Ber., 1929, *62*, 2359.

(24) J. Chem. Soc., 1931, *2*, 2323.

(25) M. Lora Tamayo y J. L. Leon.—*The condensation of 2:3-dimethyl-1:3-Entadiene and p-benzoquinone.* (En prensa. Presentada a la «Chemical Society» en noviembre de 1947.)

os, inicial y final, hemos demostrado la existencia de una rela-ión de estructuras quinona-hidroquinona:



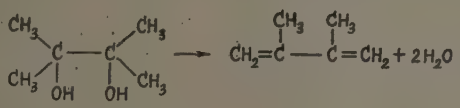
(II) (II')

Dada la posibilidad de obtener los dos productos de condensa-ión distintos (I y II), hemos seguido dos tipos de ensayos para a aplicación analítica de la condensación. Unos en frío, refirien-do entonces los resultados a aducto 1 : 1. Otros en caliente, en ubo cerrado a 100° durante cinco horas, calculando entonces para a relación de condensación 2 : 1.

La técnica operatoria seguida en la dienometría es la ya des-rita, y los resultados se exponen en la parte experimental que se desarrolla a continuación.

Preparación de 2,3-dimetilbutadieno $\Delta^{1,3}$

Fué preparado según Kyriakides (26) deshidratando la pinacona



Preparación de la pinacona (27)

En un matraz de fondo redondo y tres bocas a las cuales se adaptan res-ectivamente un refrigerante de reflujo cerrado con tubo de cloruro cálcico, n aparato de agitación y un embudo de llave, se colocaron 50 gramos de rneaduras de magnesio y 400 cc. de benceno seco. A través del embudo se ñade goteando una solución de 45 gramos de cloruro magnésico en 200 gra-os de acetona secada con cloruro cálcico. A lo largo de toda la preparación ay que resguardarse bien de la humedad, que hace más lenta e incluso llega paralizar la reacción.

26) J. Am. Chem. Soc., 1914, *36*, 911.
27) Gilmann. Organic Synteses I, pág. 459

La adición dura unos seis-ocho minutos, comenzando en seguida la reacción de forma violenta, lo que obliga a refrigerar el matraz con corriente de agua.

Una vez transcurrida esta primera fase se añade una mezlca de 130 cc. de acetona y 100 cc. de benceno, pero ahora hay que calentar al baño maría, porque la reacción se hace más lenta. Así se mantuvo por un tiempo de dos horas, al cabo de las cuales terminó por completo.

Se añadieron 100 cc. de agua y se calentó una hora con agitación; se enfría a unos 50° y se filtra para separar el hidróxido magnésico. Este se extrae con 200 cc. de benceno, que se unen al primer filtrado.

Se destiló todo en baño de agua para eliminar la acetona excedente y a la disolución bencénica se añadió 100 cc. de agua. Se enfrió con hielo y después de una hora cristaliza la pinacona en grandes cristales blancos.

Se filtra a la trompa y lava con benceno; por último, se seca entre papel de filtro a temperatura ambiente. Obtención: 150 gramos.

Deshidratación de la pinacona a 2,3- dimentilbutadieno $\Delta^{1,3}$

Ciento cincuenta gramos de pinacona se tratan en un matraz de boca ancha, cuyo tapón lleva un embudo de llave y una columna de destilación, con dos gramos de ácido bromhídrico de 40 %.

La mezcla se calienta suavemente en baño de agua y en seguida empieza a destilar lentamente el dimetilbutadieno. Así se continúa mientras destilen productos de punto de ebullición inferior a 90°. Al final se añadió un gramo más de ácido bromhídrico para completar la reacción.

El destilado, que estaba ácido, se lavó con solución de carbonato sódico, después con agua y por último se secó con cloruro cálcico. Se obtuvo 60 gramos. Rendimiento, 57 %.

Este producto bruto, antes de emplearlo en la dienometría, fué purificado, rectificándole por destilación con columna rellena, tres veces consecutivas, separando siempre cabezas y colas. Se tomó como producto bueno el de punto de ebullición 81,5-82,5°.

Aplicación analítica.—En este primer caso de aplicación de la determinación dienométrica con p-benzoquinona, es preciso tener en cuenta que como, según se acaba de ver, es posible obtener los aductos 1 : 1 y 2 : 1, ha habido necesidad de seguir dos tipos de ensayos distintos, pues los resultados analíticos varían notablemente de uno a otro.

El primer tipo de ensayos se realizó operando en frío con un tiempo de veinticuatro horas, en cuyo caso la relación de condensación dieno : filodieno es 1 : 1. Los resultados son los de la tabla II:

TABLA II

Tiempo	Dieno puesto	Quinona añadida	Relación molar	Quinona condensada	Dieno encontrado	Error %
24 h.	0,2691	0,5016	1,0/2,03	0,3473	0,2637	2,0
»	0,2691	0,5016	1,0/2,03	0,3476	0,2638	1,9
»	0,2691	0,5016	1,0/2,03	0,3473	0,2637	2,0
»	0,1345	0,2142	1,0/1,73	0,1739	0,1320	1,8
»	0,1345	0,2142	1,0/1,73	0,1743	0,1323	1,6

El segundo grupo de ensayos se ha realizado calentando en tubo cerrado a 90-100° durante cinco-seis horas para obtener el aducto de relación de condensación dieno : filodieno 2 : 1 tal como Morgan y Coulsou. Los resultados se exponen a continuación en la tabla III :

TABLA III

Tiempo	Dieno puesto	Quinona añadida	Relación molar	Quinona condensada	Dieno encontrado	Error %
5 h.	0,2691	0,1908	1,0/0,77	0,1737	0,2638	1,9
»	0,2691	0,1908	1,0/0,77	0,1740	0,2643	1,8
»	0,2691	0,2002	1,0/0,80	0,1719	0,2610	2,9
»	0,2691	0,2002	1,0/0,80	0,1727	0,2622	2,5
»	0,1345	0,1825	1,0/1,39	0,0869	0,1319	1,9
»	0,1345	0,1825	1,0/1,39	0,0872	0,1324	1,5

Los números que expresan las relaciones molares son siempre milimoles

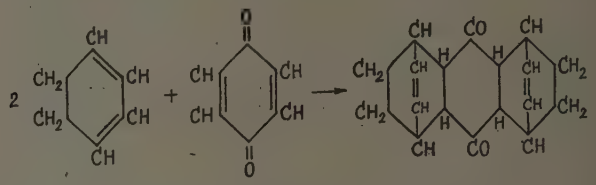
En ambos casos, la técnica operatoria es idéntica en todos sus detalles. Terminado el tiempo de reacción se precipita con agua el aducto formado y se filtra y lava con agua abundante, recogiendo cuantitativamente el líquido filtrado en matraz aforado. Se completa el volumen con agua y de aquí se toman fracciones para la determinación iodométrica de la benzoquinona excedente, como se ha descrito al principio.

Simultáneamente se ha hecho siempre un ensayo en blanco, que nos da la quinona puesta en cada determinación.

B) *Cicloexadieno* $\Delta^{1,3}$. — Siguiendo de nuevo el trabajo de Diels y Alder citado, sobre condensaciones de quinona con sistemas conjugados, hemos escogido para nuestra aplicación analítica otro de los casos allí referido, que para nosotros supone un ejemplo de conjugación en compuesto cíclico no aromático.

El cicloexadieno, calentado en tubo cerrado a 100° durante cinco horas, con una solución alcohólica de p-benzoquinona, da al

enfriarse un compuesto cristalino de color blanco que, recristalizado de alcohol, funde a 196-197°. Para el referido producto dan los citados autores, a la vista de los resultados analíticos, la fórmula de un aducto de 2 mol de cicloexadieno y 1 mol de quinona. Es decir, se trata de una bis-cicloexadienquinona:

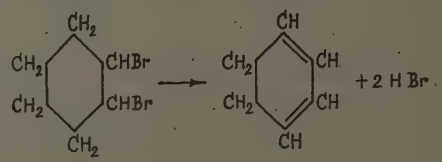


Como ocurre con todos los casos que se estudian en este trabajo, nada se dice del aspecto cuantitativo de estas reacciones.

Hemos tomado este caso para nuestras determinaciones dienométricas, y, procediendo como siempre, obtenemos los resultados que se exponen en la parte experimental, referidos al producto de condensación 2 : 1.

Preparación de cicloexadieno $\Delta^{1,3}$

Se preparó por el método de Crossley (28), fundado en la separación de ácido bromhídrico por tratamiento del 1,2-dibromocicloexano con quinoleína:



Preparación de 1,2-dibromocicloexano

Se ha seguido el método de Bodroux y Taboury (29).

En un matraz de tres bocas, a las que se adaptan refrigerante de reflujo, aparato de agitación y embudo de llave, se ponen 25 gramos de cicloexanol disueltos en 50 gramos de tetracloruro de carbono. Se añade lentamente y con agitación bromo, al mismo tiempo que se calienta a reflujo. El desprendimiento de ácido bromhídrico es abundante, y así continúa hasta que la adición de bromo no provoca la formación de ácido bromhídrico, aun calentando fuertemente a reflujo.

(28) J. Am. Chem. Soc. London, 1904, *85*, 1416.
(29) Bull Soc. Chem. Paris (4), 11, 663.

La cantidad de bromo gastada fué de 50 gramos.

Terminada la halogenación se lavó el producto con solución de hidróxido sódico al 10 % hasta neutralidad. Después se lavó con agua, se secó con cloruro cálcico y destiló. Pasó primero el tetracloruro de carbono y luego se separaron dos fracciones:

1.ª a	50-65°/12 mm.	12 g.
2.ª a	96°/12 mm.	22 g.

Rendimiento referido al cicloexanol gastado: 36 %.

Preparación del cicloexadieno $\Delta^{1,3}$ (*Crossley*, loc. cit.).

Cuarenta gramos de 1,2-dibromocicloexano con 85 gramos de quinoleína recién destilada se calentaron en un matraz con refrigerante de reflujo y con un termómetro atravesando el tapón para controlar la temperatura.

Cuando se alcanzó la temperatura de 170° se produjo la reacción de forma viva y rápida, acabando en pocos minutos.

Después de esto se mantuvo aún unos quince minutos a una temperatura de 185-190°. Entonces se dió por terminada la reacción. Se cambió el refrigerante de reflujo por una columna de destilación y se recogió todo el líquido destilado por debajo de 100°.

Se lavó con ácido sulfúrico diluído, después con agua, se secó con cloruro cálcico y se fraccionó con columna dos veces, recogiendo la porción de p. e. 81-82°. Se obtuvieron finalmente diez gramos de producto. Rendimiento, 77 %.

Aplicación analítica.—El producto así obtenido fué el empleado para nuestras aplicaciones dienométricas. Estas se realizaron siguiendo exactamente las normas ya descritas anteriormente, y así hemos obtenido resultados como los que se exponen a continuación en la tabla IV:

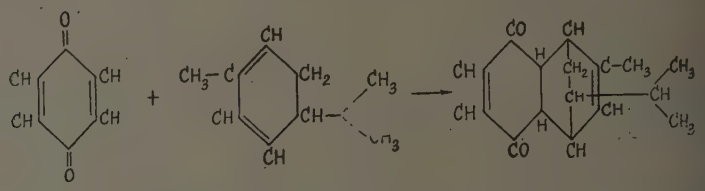
TABLA IV

Tiempo	Dieno puesto	Quinona añadida	Relación molar	Quinona condensada	Dieno encontrado	Error %
20 h.	0,0907	0,1490	1,0/1,22	0,0587	0,0870	4,1
»	0,0907	0,2301	1,0/1,88	0,0597	0,0885	2,4
»	0,0907	0,9051	1,0/7,41	0,0601	0,0891	1,8
»	0,0907	0,2474	1,0/2,02	0,0590	0,0875	3,6
»	0,0907	0,4239	1,0/3,52	0,0600	0,0890	1,9

Demuestran las cifras obtenidas en todos los casos que *un exceso de p-benzoquinona disminuye el error por ciento.*

C) *Felandreno.*—Este producto, en el cual existe también una conjugación de dobles enlaces exactamente del mismo tipo que la del cicloexadieno, ha sido condensada por Diels y Alder (*loc. cit.*) con p-benzoquinona. La reacción la llevan a cabo en solución alcohólica y calentando a reflujo.

Obtienen así el aducto de relación de condensación 1 : 1, cuya estructura investigan y establecen con seguridad los referidos autores:



Este mismo producto ha sido objeto de la determinación dienométrica por Kaufmann (30) con anhídrido maleico; pero los resultados obtenidos por él, como se hizo patente en la introducción, dejan mucho que desear.

Hemos procedido con un felandreno de Fränkel y Landau, cuyas constantes, que corresponden a la especie química pura, eran las siguientes:

$n_D^{23} = 1{,}4817$ P. E. 760/mm. = 168 — 172° $d_{27°} = 0{,}9588$

$(\alpha) = -43{,}51$ (4,9992 g. en 25 cc. de alcohol con tubo de 1 dm.).

Para las determinaciones dienométricas hemos preparado por pesada exacta una disolución alcohólica de felandreno conteniendo cinco gramos de éste en 50 cc. de solución.

La marcha seguida en la dienometría ha sido la ya descrita en los casos anteriores y los resultados obtenidos se exponen a continuación en la tabla V.

TABLA V

Tiempo	Dieno puesto	Quinona añadida	Relación molar	Quinona condensada	Dieno encontrado	Error %
4 h.	0,1000	1,6848	1,0/21,5	0,0785	0,0989	1,1
»	0,0750	1,0632	1,0/17,9	0,0562	0,0709	5,5
»	0,1000	1,5897	1,0/20,0	0,0810	0,0980	2,0

Como en el ejemplo anterior, se obtienen *las mejores cifras con un fuerte exceso de p-benzoquinona.*

(30) Ber., 1937, *70*, 908.

Dienometría en conjugaciones graso-aromáticas.

La condensación de Diels, fundamento de nuestro método dienométrico, empleando la p-benzoquinona como filodieno, ofrece diversos casos cuando se trata de dienos conjugados puramente grasos, siendo particularmente interesante el ya citado trabajo (Diels y Alder, *loc. cit.*), en el que se hace un estudio muy completo de las condensaciones de naftoquinona y benzoquinona con butadieno y sus derivados, ciclopentadieno, cicloexadieno y felandreno, que conducen a toda una serie de nafto y antraquinona parcialmente hidrogenadas.

Pero el caso es bien distinto, en cuanto al número de ejemplos conocidos, cuando se trata de condensaciones de p-benzoquinona con dienos en que la conjugación de los enlaces dobles se establece entre un enlace olefínico y un núcleo aromático. Casi no existen referencias de que se haya estudiado la condensación diénica entre p-benzoquinona y dienos graso-aromáticos, y los únicos antecedentes conocidos son los trabajos de M. Lora y J. M.ª Viguera (31), que estudian la condensación del anetol y del estirol con la benzoquinona, y de M. Lora y G. Fernández (*loc. cit.*), que estudian la condensación del isoeugenol y 1,4-metoxipropenilnaftaleno con p-benzoquinona. Estos nuevos casos de condensaciones con p-benzoquinona, nos ofrecen la posibilidad de aplicar nuestra técnica dienométrica en el campo de la conjugación graso-aromática, dando así mayor valor de generalidad al método, en un tipo de aplicación no estudiada por Kaufmann en sus dienometrías con anhídrido maleico.

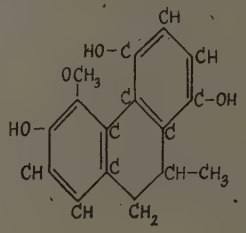
Hemos ensayado el método, en efecto, con isoeugenol y 1,4-metoxipropenilnaftaleno, exponiendo a continuación los detalles experimentales y resultados logrados.

Isoeugenol.—La condensación del isoeugenol y p-benzoquinona fué estudiada por M. Lora y G. Fernández (*loc. cit.*).

La mezcla de ambos productos, sin disolvente o en presencia de benceno o tolueno, adquiere en seguida un color rojo intenso. En tolueno, sobre todo, se separa al cabo de veinticuatro horas un producto que hervido con alcohol hasta que éste filtre incoloro, queda al fin de coloración rojo-rosácea y funde como producto puro a 214-215°.

(31) Anales de la S. E. F. Q., 1942, *38*, 192.

El análisis elemental y la determinación de metoxilo conducen a un aducto 1 : 1, y la determinación del peso molecular define una forma monómera.



Para proceder a la aplicación analítica, hemos trabajado con un isoeugenol del comercio. Pero como este producto siempre tiene en cantidad apreciable su isómero no conjugado, el eugenol, lo hemos sometido a una purificación previa.

Esta se ha hecho por dos medios distintos. El primero ha consistido en una simple destilación con fraccionamiento, empleando para ello una columna rellena, de unos 40 cm. de longitud. Destiló primeramente una fracción de cabeza, y luego como fracción media una de punto de ebullición 258-260°, que es la que se ha tomado como buena. Esta se redestiló nuevamente, separando cabezas y colas, y en esta forma se ha empleado en las determinaciones dienométricas, cuyos resultados se exponen en la tabla VI.

TABLA VI

Tiempo	Dieno puesto	Quinona añadida	Relación molar	Quinona condensada	Dieno encontrado	Error %
5 h.	0,1000	0,2808	1,0/4,26	0,0648	0,0984	1,6
»	0,1000	0,2646	1,0/4,01	0,0648	0,0984	1,6
»	0,2000	0,2646	1,0/2,00	0,1296	0,1977	1,1
»	0,1000	0,2030	1,0/3,08	0,0670	0,1017	1,7

El otro medio de purificación del isoeugenol se ha realizado siguiendo la técnica de Balbiano (32) para la separación de combinaciones alil y propenílicas, fundada en que sólo los aliderivados dan combinaciones de adición con el acetato mercúrico, mientras que el compuesto propenílico queda inalterado y puede separarse extrayendo con éter.

Veinte gramos de isoeugenol bruto se disolvieron en 100 cc. de éter y se agitó dos horas con una solución de acetato mercúrico que contiene disueltos 20 gramos de sal anhidra en 90 cc. de agua. Pasadas veinticuatro horas se separa la solución acuosa de la etérea. Se extrae la capa acuosa con éter un par de veces, reuniendo todas las soluciones etéreas, se tratan con carbonato sódico y después se lavan con agua hasta que esté neutro.

(32) Ber., 1909, *42*, 1502.

La solución etérea se seca con cloruro cálcico y se destila.

El isougenol así preparado fué el empleado en la dienometría cuyos resultados se exponen en la tabla VII. Los errores son superiores a los de la tabla VI, sin duda porque la purificación del producto no se alcanzó tan favorablemente como en el caso anterior.

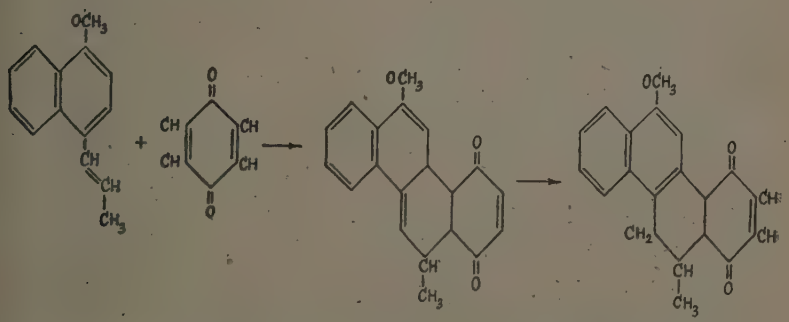
TABLA VII

Tiempo	Dieno puesto	Quinona añadida	Relación molar	Quinona condensada	Dieno encontrado	Error %
5 h.	0,1000	0,4595	1,0/6,96	0,0626	0,0951	4,9
»	0,2000	0,4595	1,0/3,48	0,1355	0,2058	2,9
»	0,1000	0,2701	1,0/4,09	0,0622	0,0944	5,6
»	0,2000	0,2701	1,0/2,04	0,1263	0,1918	4,1
»	0,1000	0,1884	1,0/2,85	0,0723	0,1097	4,8
»	0,2000	0,1884	10/1,42	0,1258	0,1910	4,5

1,4-metoxipropenilnaftaleno.—M. Lora y G. Fernández (*loc. cit.*) han logrado la condensación del 1,4-metoxipropeniinaftaleno con la p-benzoquinona, calentando a reflujo durante seis horas a 180-185° una mezcla de quinona y dieno disueltos en tolueno. Se forma así un producto rojo cristalino que, lavado con tolueno, se recristaliza de xilol en agujas finas y brillantes de color rojo carmín y p. f. 213°.

Su análisis y determinación de metoxilo y peso molecular por el método de Rast conducen a la fórmula $C_{20}H_{18}O_3$, que corresponde a un producto de condensación en relación 1 : 1.

Suponiendo la adición según el mecanismo de Diels, el proceso sería el siguiente:



y el compuesto resultante un metil-metoxi-tetrahidrodicetocriseno.

Preparación del 1,4-metoxipropenilnaftaleno

La preparación del 1,4-metoxipropenilnaftaleno se hizo mediante una condensación de Perkin con 1,4-metoxinaftaldehido, anhídrido propiónico y propionato sódico (33).

Para la aplicación analítica se ha empleado el dieno en solución bencénica calentando durante cinco horas.

Por lo demás, todos los detalles experimentales de esta dienometría son iguales a los ya descritos, y los resultados se exponen en la tabla VIII.

TABLA VIII

Tiempo	Dieno puesto	Quinona añadida	Relación molar	Quinona condensada	Dieno encontrado	Error %
5 h.	0,2500	0,2975	1,0/2,00	0,1355	0,2489	0,4
»	0,2500	0,2975	1,0/2,00	0,1371	0,2509	0,3
»	0,2500	0,3569	1,0/2,40	0,1301	0,2391	4,3
»	0,2500	0,3585	1,0/2,42	0,1317	0,2422	3,4

Madrid.—Instituto «Alonso Barba» de Química.

Departamento de Química Orgánica.

(33) Bull Soc. Chim. France, 1897, 3, 17-814

3. CONJUGACION DE UN DOBLE ENLACE CON UN NUCLEO AROMATICO. XIX. LA SINTESIS DE ACIDOS FENILALILSUCCINICOS, *por*

M. LORA TAMAYO *y* R. PÉREZ A.-OSSORIO

SUMMARY

The substituting addition from maleic anhydride to allylic compounds takes place with double bond displacement according to the observations from Alder and Lora and M.ª del C. Lorraz. In order to verify the interpretation, proposed by one of us (Lora) to explain this displacement, we were interested in the preparation of α and γ-phenylallylsuccinic acids and their p-methoxi and 3-4-dioximehylene derivatives

In the malonic syntheses between cinnamyl bromide, prepared from vinyl-phenyl-carbinol, and the monosodic carboxy-succinic-triethylester we got a not described ester (B. P. $_{1,5}$ = 191-192°, probably the *1-1-(γ-phenylallyl)-carboxy-succinic-triethylester*), which gives *γ-phenylallylsuccinic* acid by saponification, without estimation of any formation of α isomeride, which could also be formed, according the rearangements that cinnamyl halides experiment in different reactions. As a derivative of the ester the *γ-phenylallylsuccindiamide* (M. P. = 197°) is obteined.

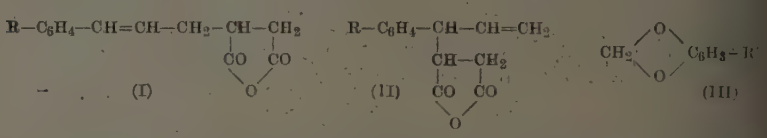
For first time, are also deecribed the *vinyl-(p-methoxi)-phenylcarbinol* (B. P.$_{12}$ = 129-130°) and the *vinyl-(3-4-dioximethylene)-phenylcarbinol* (B. P.$_{1,5}$ = =126-127°), which are caracterized by *his p-nitrobenzoate* the former and *his phenyluretane* the later. Bot carbinols reacts with hidrobromic acid with resinification on trying the preparation of the corresponding bromid derivatives.

En la reacción de alilbenceno con anhídrido maleico demostró Alder (1) la formación del anhídrido del ácido γ-fenilalilsuccínico (I) en vez del isómero α (II) que podría esperarse en un curso normal de adición sustituyente. Lora y M.ª del C. Larraz (2), a su vez, han probado que análogo curso sigue la reacción con el safrol y el estragol, y Lora (3) explica esta aparente anormalidad en términos que suponen la formación en todo caso del sistema más estable o de máxima conjugación, tomada ésta en su sentido más amplio, que incluye el efecto electrónico de hiperconjugación.

Para un estudio comparado de energías de resonancia entre estos compuestos y otros referibles a ellos que pudieran acusarnos

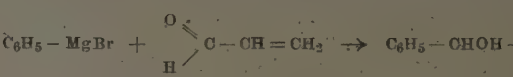
(1) ALDER, PASCHER y SCHMIDT, *Ber.*, 76, 27 (1943).
(2) ANALES, B, 233 (1948).
(3) *Rev. Acad. Cienc.*, 39, 185 (1945): «Un nuevo aspecto de la interpretación electrónica de las reacciones orgánicas: la hiperconjugación». Discurso de recepción en la Real Acad. de Cienc., págs. 38 y sig. (1948).

el efecto atribuible a la hiperconjugación, nos interesaba por el momento la preparación de los ácidos α-fenilalilsuccínicos (I) y (II), en los que R = H, OCH_3 y los 3-4-dioximetilen-fenilalilsuccínicos (III) (R' = radical alilsuccínico).



Se ha seguido para ello una síntesis malónica entre el derivado halogenado y el éster trietílico del ácido carboxisuccínico monosodado. Esto exige la preparación del α-bromoalilbenceno o su correspondiente derivado en cada caso.

La síntesis del vinilfenilcarbinol se hace, según Klages y Klenk (4), por reacción entre bromuro de fenilmagnesio y acroleína en las condiciones ordinarias de la reacción de Grignard:



El método de Klages y Klenk es muy imperfecto y conduce, como resultado de la concentración de la solución etérea, procedente de la descomposición del magnesiano, a líquidos turbios que se resinifican casi totalmente al destilar.

Posteriormente Moureau y Gallagher (5), Bouis (6), Burton e Ingold (7), Meisenheimer y Schmidt (8) y Delaby (9) emplean el mismo método y lo someten a numerosas modificaciones que les permiten evitar las reacciones secundarias y obtener un producto muy puro.

Nosotros hemos seguido las indicaciones de Bouis, que para la preparación de éste y otros carbinoles vinílicos a partir de la acroleína, opera en solución muy diluída, con agitación y fuerte enfriamiento para disminuir la violencia de la reacción. Emplea acroleína recientemente destilada y en cantidad notablemente inferior a la teórica, y descompone el producto de reacción con una solución concentrada de cloruro amónico en lugar de hacerlo con áci-

(4) *Ber.*, 39, 2554 (1906).
(5) *Bull. Soc. Chim. France* (4), 29, 1009 (1921).
(6) *An. Chim.*, 9, 407 (1928).
(7) *J. Chem. Soc.*, 914 (1928).
(8) *Ann.*, 475, 157 (1929).
(9) *C. Rend.*, 194, 1248 (1932).

o. Además, la resinificación del producto final se evita o disminuye notablemente cuando la destilación se conduce en presencia e hidroquinona o carbonato potásico.

La transformación en el bromoalilbenceno la describen Klages Klenk por acción del ácido bromhídrico sobre el vinilfenilcarinol:

$$C_6H_5—CHOH—CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} C_6H_5—CHBr—CH=CH_2$$

Según ellos, el compuesto es un aceite incoloro y picante, muy acrimógeno y que se descompone espontáneamente al aire. No dan ninguna constante física del mismo, y para caracterizarlo tratan con potasa alcohólica a 120° y obtienen un éter de p. e.=203-205°, que lescriben como el éter etílico del vinilfenilcarbinol:

$$C_6H_5—CH(OC_2H_5)—CH=CH_2$$

En condiciones análogas, el bromuro de cinamilo obtenido por acción de ácido bromhídrico sobre alcohol cinámico suministra el éter $C_6H_5—CH=CH—CH_2—OC_2H_5$, de p. e.=231-232°.

Klages y Klenk citan también la reacción de adición de bromo que lleva al 1-fenil-1-2-3-tribromopropano, tanto a partir del bromuro de cinamilo como del α-bromoalilbenceno:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5—CH=CH—CH_2Br \\ C_6H_5—CHBr—CH=CH_2 \end{array}\right\rangle \rightarrow C_6H_5—CHBr—CHBr—CH_2Br$$

Posteriormente, Moureu y Gallagher (5) estudian la sustitución de OH por bromo en los vinilalcohil y vinilarilcarbinoles, empleando los dos métodos generales de tratamiento con bromuros de fósforo y de esterificación directa con ácido bromhídrico. A partir del vinilfenilcarbinol obtienen, por ambos métodos, un aceite de p. $e._{17}=132°$ y p. f.=29°; pero cuando someten a las mismas reacciones al alcohol cinámico obtienen un producto de idénticas constantes, lo que les hace suponer que se trata del mismo cuerpo en ambos casos. Las determinaciones de p. f. mixtos de los productos obtenidos a partir de ambos carbinoles conducen siempre a un valor 26-29°. Atribuyen al derivado bromado la fórmula: $C_6H_5—CH=CH—CH_2Br$, correspondiente al bromuro de cinamilo, porque su punto de ebullición es más bajo que el del alcohol cinámico y superior al del vinilfenilcarbinol, de acuerdo con la re-

gía general de disminución del p. e. al sustituir un OH por bromo. La oxidación del derivado bromado conduce en ambos casos a ácido benzoico, sin que logren poner de manifiesto el ácido bromoacético que debería formarse al mismo tiempo:

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2Br \rightarrow C_6H_5—COOH + HOOC—CH_2Br$$

Bouis (6) repite las mismas experiencias en distintos carbinoles de este tipo y establece como regla general que la transformación de los carbinoles secundarios en derivados bromados transcurre con trasposición, obteniéndose los bromuros primarios. Una brillante confirmación es el tratamiento del derivado bromado con acetato sódico y subsiguiente saponificación, que conduce al carbinol primario (*):

$$R—CHOH—CH=CH_2 \rightarrow R—CH=CH—CH_2Br \rightarrow$$
$$R—CH=CH—CH_2—OOC—CH \rightarrow R—CH=CH—CH_2OH$$

La refracción molecular del derivado bromado obtenido a partir del vinilfenilcarbinol, 52,25 (teórico, 47,46), presenta una fuerte exaltación, atribuible a la conjugación olefino-aromática, y también en parte a la presencia de bromo.

Delaby (9) y Prevost (10) citan también la mencionada trasposición, y Valeur y Luce (11) la demuestran para el caso de esterificación del vinilfenilcarbinol con ácido clorhídrico, tratando el derivado clorado con acetato de plata y obteniendo en la saponificación del éster acético el alcohol cinámico.

Son particularmente convincentes los resultados de la ozonización obtenidos por Burton e Ingold (7) en el caso del derivado bromado, y por Meisenheimer y Link (12) en el caso del clorado. Los derivados halogenados obtenidos a partir del vinilfenilcarbinol y del alcohol cinámico dan en el tratamiento por ozono y subsiguiente descomposición los productos de degradación correspondientes al compuesto primario:

(10) *An. Chim.*, 10, 148 (1928).
(11) *Bull. Soc. Chim. France*, 27, 612 (1920).
(12) *Ann.*, 479, 213 (1930).

(*) Según experiencias de Bouis, las reacciones de esterificación y saponificación transcurren sin transposición.

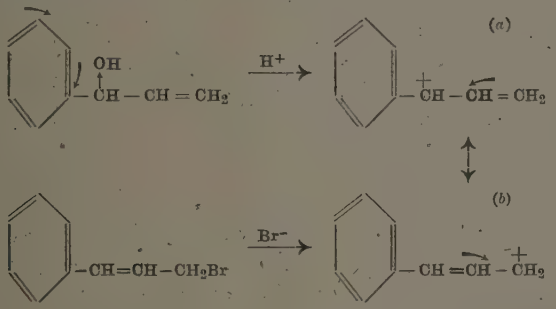
$$C_6H_5—CH=CH—CH_2Br \rightarrow C_6H_5—\underset{\diagdown\ O_3\ \diagup}{CH—CH}—CH_2Br \rightarrow$$

$$C_6H_5—COOH + Br—CH_2—COOH$$

La trasposición que venimos estudiando, llamada alílica, se interpretó como una adición del hidrácido al doble enlace y posterior pérdida de agua:

$$R—CHOH—CH=CH_2 \rightarrow R—CHOH—CH_2CH_2X \rightarrow$$
$$R—CH=CH—CH_2X\,.$$

Actualmente, la trasposición alílica se considera como un cambio tautomérico de tipo anionotrópico (13), provocado por los reactivos electrófilos. En nuestro caso, el esquema electrónico de la reacción es el siguiente:



El ácido bromhídrico, que es un reactivo electrófilo, hace intervenir el efecto +E del núcleo bencénico, que puede actuar cediendo (+E) o admitiendo electrones (—E). Esta cesión de electrones determina un aumento de la densidad electrónica del carbono α, lo que facilita la anionización del hidróxilo; como consecuencia de esta anionización, resulta un catión que tiene dos formas mesómeras; el equilibrio entre ellas se desplazará lógicamente hacia la más estable, la (b), en la que el enlace olefínico está conjugado con el núcleo aromático. Finalmente, esta forma (b) reacciona con el ión Br^- para formar bromuro de cinamilo. Como en todas las transposiciones anionotrópicas, la primera fase de ella, la anionización, depende principalmente de la influencia del medio,

(13) REMICK: *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*. Wiley & Sons, New York, 1946, pág. 165.

que debe ser ácido para facilitar la separación del anión, y del efecto de los sustituyentes en el núcleo y de las posiciones que ocupan, ya que aquéllos podrán, según el signo de sus efectos eléctricos, facilitar o dificultar en distinto grado el aumento de densidad electrónica requerido para la anionización.

En la segunda fase de la anionotropía, desplazamiento electrónico en el catión formado, influye la estructura de las dos formas límites del catión común, estando siempre favorecida la más estable, esto es, la de mayor conjugación, llevada hasta el grado de la hiperconjugación.

Por lo tanto, a partir del vinilfenilcarbinol se obtiene halogenuro de cinamilo y no α-halogenalilbenceno, que nos era necesario para la preparación del ácido α-fenilalilsuccínico.

No obstante, la trasposición alílica no transcurre en forma totalmente clara, por lo menos en el caso que nos ocupa. Según Meisenheimer y Link (12), junto al bromuro de cinamilo se forma una pequeña cantidad del bromuro correspondiente al vinilfenilcarbinol. Además, en la hidrólisis de cloruro y bromuro de cinamilo con potasa acuosa obtienen principalmente alcohol cinámico y dicinamiléter, pero también algo de vinilfenilcarbinol. Repiten las experiencias de Klages y Klenk de eterificación con potasa alcohólica y obtienen siempre éter etilcinámico, $C_6H_5—CH=CH—CH_2—O—C_2H_5$, tanto si parten inicialmente del alcohol cinámico como si lo hacen del carbinol secundario; pero si emplean, en vez de potasa, óxido de plata en alcohol absoluto, obtienen los dos éteres juntos, estando el secundario en la proporción del 35-40 %.

Dupont y Labaune (14) obtienen también una mezcla de ambos éteres en el tratamiento del cloruro de cinamilo con solución alcohólica de nitrato de plata, y Meisenheimer y Beutter (15), tratando dicho cloruro con acetato de plata, obtienen juntos los acetatos de cinamilo y del vinilfenilcarbinol. También Charon (16) ha observado una trasposición inversa de la alílica, al tratar el bromuro de cinamilo con alcohol en presencia de una sal alcalina débil, como cianuro potásico, obteniendo como producto principal el éter secundario.

Es particularmente interesante el comportamiento de los halo-

(14) *Bull. Soc. Chim. France*, 7, 86 (1910).
(15) *Ann.*, 508, 58 (1933).
(16) *Bull. Soc. Chim. France*, 7, 86 (1910).

enuros de cinamilo en la reacción de Grignard. Prevost y Dau-
it (17), en la reacción entre bromuro de cinamilo y bromuro de
ilmagnesio, obtienen, junto al producto normal $C_6H_5—CH=$
$CH—CH_2—C_2H_5$, el $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH=CH_2$, que se originaría
partir del α-bromoalilbenceno. El mismo Prevost (18) obtiene por
a reacción del magnesio sobre el bromuro de cinamilo, dos hidro-
arburos, uno de los cuales tiene el radical secundario:

$$2\,C_6H_5—CH=CH—CH_2Br + Mg \begin{cases} \rightarrow C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2—CH=CH—C_6H_5 \\ \rightarrow C_6H_5—CH=CH—CH_2—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—CH=CH_2 \end{cases}$$

Gilman y Harris (19) observan que cuando el cloruro de cina-
nilo reacciona con magnesio no se forma el cloruro de cinamil-
nagnesio, como pudiera esperarse, sino el cloruro de α-fenilalil-
nagnesio:

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2Cl + Mg \rightarrow C_6H_5—CHMgCl—CH=CH_2\,,$$

o que prueban por tratamiento del magnesiano con anhídrido car-
bónico, formándose el ácido $C_6H_5—CH(COOH)—CH=CH_2$.
Young, Ballou y Nozaki (20) confirman este resultado y determi-
nan cuantitativamente un 27 % del magnesiano normal y un 73 %
del que corresponde al α-cloroalilbenceno.

En resumen, en los compuestos alílicos caracterizados por el
sistema de tres carbonos:

$$—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{C}—$$

el equilibrio

$$—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{C}— \;\longleftrightarrow\; —\overset{|}{C}=\overset{|}{\underset{|}{C}}—\overset{|}{\underset{|}{C}}—$$

se desplaza en uno u otro sentido, según la naturaleza del reac-
tivo que actúe sobre él. En la acción de los hidrácidos sobre el vi-

(17) *Bull. Soc. Chim. France* (4), 47, 588 (1930).
(18) *Bull. Soc. Chim. France* (4), 49, 1372 (1931).
(19) *Rec. Trav. Chim.*, 50, 1052 (1931); *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 3541 (1931).—HARRIS: *Iowa State Coll. J. Sci.*, 6, 425 (1932), de *Chem. Abs.*, 279 (1933).
(20) *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 12 (1939).

nilfenilcarbinol se obtienen las hologenuros de cinamilo, pero a partir de éstos pueden obtenerse a su vez compuestos de la estructura no conjugada del vinilfenilcarbinol.

Al no poder predecir *a priori* el comportamiento de los halogenuros de cinamilo en la síntesis malónica, hemos decidido emplearlos, pensando en todo caso en que al actuar como tales, sin transposición, obtendríamos por un camino nuevo el ácido γ-fenilalilsuccínico descrito por Alder. Por otra parte, el curso de estas experiencias preparativas acumularía más elementos de juicio sobre nuestra hipótesis de trabajo acerca de la transposición caracterizada en la adición sustituyente del anhídrido maleico.

Para la preparación del derivado bromado hemos seguido el método de Klages y Klenk, con las modificaciones que se describen en la parte experimental; la tendencia a la resinificación es aquí también muy marcada, y para evitarla hay que eliminar todos los residuos de acidez por lavados de la solución etérea y destilación en presencia de carbonato potásico (*).

* * *

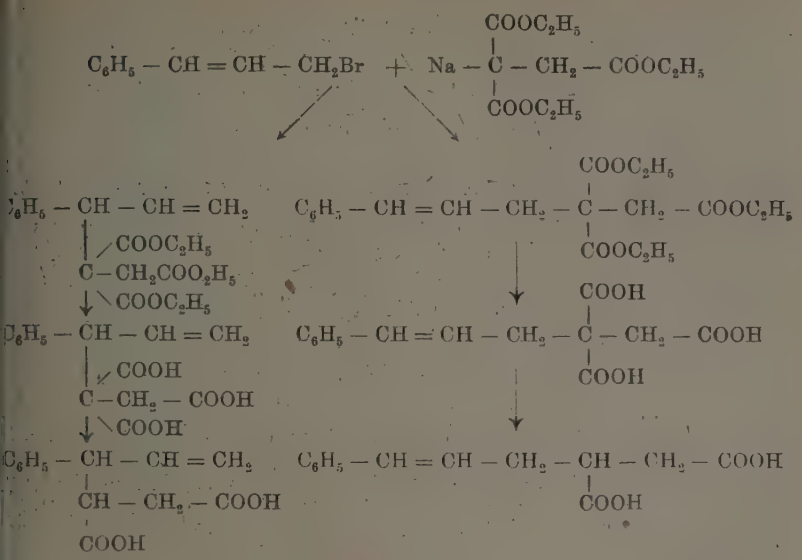
El bromuro de cinamilo fué condensado en una síntesis malónica con el derivado sodado del ester trietílico del ácido carboxisuccínico, obtenido según Bischoff (21) por reacción entre malonato de etilo monosodado y monocloroacetato de etilo:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + ClCH_2 - COOC_2H_5 \rightarrow \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH - CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

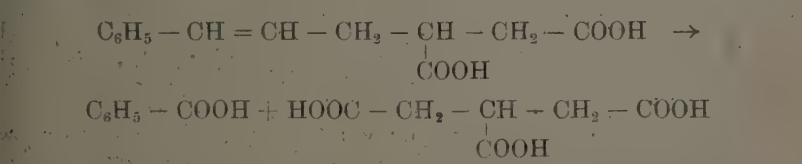
La condensación podría llevar al ester trietílico del ácido 1-1′-(γ-fenilalil)-carboxisuccínico, o al correspondiente al ácido 1-1′-(α-fenilalil)-carboxisuccínico, según que hubiera o no nueva transposición, y, por saponificación y descarboxilación, conducirían al correspondiente ácido fenilalilsuccínico:

(*) En una próxima comunicación daremos cuenta de los resultados obtenidos en el tratamiento del alilbenceno por la N-bromosuccinimida, con vistas a obtener el bromoderivado sin trasposición.

(21) *Ann.*, 214, 38.



Por este método hemos obtenido un *ester de p. e. =191-192°*, no descrito, que por saponificación dió el *ácido γ-fenilalilsuccínico de p. f.=145°*, idéntico al que da Alder (22) para el compuesto que resulta de la hidrólisis del producto de adición sustituyente del anhídrido maleico al alilbenceno. Hemos verificado el análisis del mismo, y para fijar la posición del doble enlace hemos seguido el método de oxidación permangánica en frío descrito por Alder (22), que nos ha llevado a los ácidos benzoico y tricarbalílico, caracterizados por sus p. f.:



Por consiguiente, podemos afirmar que el bromuro de cinamilo reacciona como tal en la síntesis malónica, sin que hayamos podido apreciar la formación de ningún producto de estructura α-fenilalílica.

Para caracterizar el ester obtenido en la condensación citada he-

(22) *Loc. cit.*, pág. 52.

mos intentado preparar la correspondiente amida. Los métodos suaves (agitación con amoníaco acuoso, tratamiento con amoníaco seco en solución alcohólica, calefacción con solución alcohólica saturada de amoníaco a temperaturas relativamente bajas), no condujeron al resultado apetecido. La calefacción con amoníaco alcohólico en tubo cerrado a temperaturas del orden de 150° durante varias horas nos llevó a una amida muy bien cristalizada, cuyos datos analíticos coinciden con los de la *diamida del ácido γ-fenilalil-succínico*. En ningún caso hemos logrado aislar la triamida del ácido 1-1'-(γ-fenilalil)-carboxisuccínico.

* * *

Para la preparación del *vinil-(p-metoxi)-fenilcarbinol* hemos hecho reaccionar el magnesiano del p-bromoanisol con acroleína en condiciones análogas a las citadas para el vinilfenilcarbinol:

$$CH_3 - O - C_6H_4 - MgBr + \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ C - CH = CH_2 \\ \diagup \\ H \end{matrix} \rightarrow$$

$$CH_3 - O - C_6H_4 - CHOH - CH = CH_2$$

Suprimimos el iodo como activador del magnesio para evitar su acción oxidante, iniciando la reacción con un poco de bromuro de etilo. El p-bromoanisol no reacciona espontáneamente con magnesio, y, según Braude, Jones y Stern (23), lo hace más difícilmente que el bromobenceno. Estos autores, en su estudio de la preparación de los fenilpropenilcarbinoles p-sustituídos:

$$R—C_6H_4—CHOH—CH=CH—CH_3$$

dicen que los sustituyentes metilo y fluor favorecen la formación del bromuro de arilmagnesio; el cloro, bromo y metoxilo parece que la dificultan, y los sustituyentes que atraen fuertemente electrones, como el grupo nitro, la impiden totalmente. Por nuestra parte, no hemos podido apreciar diferencia notable en la reacción con magnesio de bromobenceno y p-bromoanisol, y además hay que tener en cuenta que dicha reacción depende también de otros factores, entre ellos de la mayor o menor solubilidad del compues-

(23) *J. Chem. Soc.*, 1087 (1947).

de adición que forma el bromuro de arilmagnesio con el éter empleado como medio de reacción.

El vinil-(p-metoxi)-fenilcarbinol se resinifica con mucha facilidad, sobre todo en presencia de trazas de acidez; por esta razón es indispensable descomponer el producto de reacción con cloruro amónico y destilar en presencia de carbonato potásico. Además, según los citados Braude, Jones y Stern, la acidez favorece la trasposición en los isómeros cinámicos, lo cual es particularmente cierto en el caso que nos ocupa, ya que el grupo metoxilo favorece la cesión de electrones por parte del núcleo aromático, causa principal, según hemos dicho, de la anionización, que constituye la primera fase de la trasposición alílica. En este mismo sentido actúa todo aumento de temperatura, que hay que evitar en la descomposición del magnesiano. Ya Burton e Ingold (7) observan transposiciones en carbinoles de la serie $R—C_6H_4—CHOH—CH=CH—C_6H_5$, y al intentar obtener el p-cloro-fenilestirilcarbinol, obtienen una mezcla de él y su isómero, el p-cloro-estirilfenilcarbinol, estando éste en mayor proporción. No obstante, Burton (24) obtiene el vinil-(p-cloro)-fenilcarbinol por el método ordinario por reacción entre acroleína y p-cloroiodobenceno, y sólo al esterificarlo y formar el acetato se verifica la transposición, obteniendo el acetato de p-clorocinamilo. En nuestro caso hemos obtenido el *vinil-(p-metoxi)-fenilcarbinol* (p. e. 129-130°/12 mm.), no descrito hasta ahora, de caracteres diferentes a su isómero el alcohol p-metoxi-cinámico, sólido, de p. f. = 79-80°.

La reacción del vinil-(p-metoxi)-fenilcarbinol con cloruro de p-nitrobenzoilo en piridina nos llevó a un sólido amarillo pálido y cristalino, que identificamos por su análisis como *p-nitrobenzoato del vinil-(p-metoxi)-fenilcarbinol.*

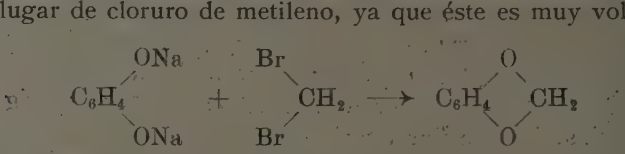
El carbinol reacciona lentamente con sodio, y con los cloruros de fósforo lo hace violentamente, con resinificación.

La acción del ácido bromhídrico en ácido acético glacial sobre el carbinol en frío produce inmediatamente un precipitado blanco de aspecto cristalino, que se transforma en resina al alcanzar la temperatura ordinaria. No hemos podido aislar este producto, ya que al intentar filtrarlo se liquida fácilmente y adquiere aspecto resinoso.

* * *

(24) *J. Chem. Soc.*, 1650 (1928).

Para preparar el *vinil-(3-4-dioximetilen)-fenilcarbinol* partimos de la 4-bromo-metilenpirocatequina, obtenida de la metilenpirocatequina. Esta fué preparada por primera vez por Moureu (25) por reacción entre la pirocatequina y el ioduro de metileno en presencia de etilato sódico. El método da un rendimiento muy bajo y presenta además el inconveniente de que hay que destruir el CH_2I_2 que queda al terminar la reacción, porque su p. e. es casi idéntico al de la metilenpirocatequina; todo esto hace el método poco conveniente. Perkin, Robinson y Thomas (26) utilizan cloruro de metileno en lugar del ioduro, y Ghohs (27) emplea el mismo método calentando en tubo cerrado; en ningún caso se alcanza un rendimiento conveniente. Bachrach (28), Mottier (29) y Simanovskaya y Bogdanova (30) tratan la pirocatequina con CH_2Cl_2 en solución alcohólica de sosa con un 6-7 % de agua, en tubo cerrado. Emplean una cantidad de sosa igual al 72 % de la teórica y llegan a un rendimiento máximo del 23 %. Nosotros hemos empleado el método de Simanovskaya y Bogdanova, empleando bromuro en lugar de cloruro de metileno, ya que éste es muy volátil:



El rendimiento obtenido fué muy bajo, aunque superior al que da la bibliografía.

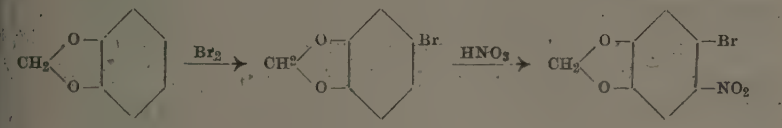
La 4-bromo-metilenpirocatequina fué obtenida por Mameli y Boi (31) nitrando la metilenpirocatequina, reduciendo el derivado nitrado a amina y diazoando ésta en presencia de bromuro potásico, sulfato de cobre e hiposulfito sódico; pero el bajo rendimiento obtenido no hace aconsejable el método.

Jones y Robinson (32) dicen que haciendo pasar una corriente de aire y vapor de bromo sobre la solución acética de metilenpiro-

---

(25) *Bull. Soc. Chim. France* (3), 15, 654 (1896).
(26) *J. Chem. Soc.*, 95, 1977 (1909).
(27) *J. Chem. Soc.*, 107, 1597 (1915).
(28) *Masloboino Zhirovoe Delo*, 9, n.° 4, 42 (1934); de *Chem. Abs.*, 3113 (1935).
(29) *Arch. Sci. Phys. Nat.*, 17, 289 (1935); de *Chem. Abs.*, 443 (1936).
(30) *J. Gen. Chem. (U. R. S. S.)*, 8, 975 (1938); de *Chem. Abs.*, 3777 (1939).
(31) *Gaz.*, 36, II, 382; de *Beils.*, 19, 20.
(32) *J. Chem. Soc.*, 111, 918 (1917).

atequina se forma 4-bromometilenpirocatequina, lo que demuestra or sucesivo tratamiento con ácido nítrico de la solución, obtenien- o 3-nitro-4-bromo-metilenpirocatequina :



Nosotros hemos empleado la técnica que Gosh (33) sigue para romar la etilen-pirocatequina, añadiendo una solución acética de n mol de bromo sobre otra de metilenpirocatequina también en cético ; hemos obtenido un producto idéntico al descrito por Ma- ieli y Boi con muy buen rendimiento.

En la bibliografía no hemos encontrado datos de la reacción le la 4-bromometilenpirocatequina con magnesio ; nosotros la in- entamos en las condiciones ordinarias activando el magnesio con odo o iniciando la reacción con bromuro de etilo ; en ningún caso btuvimos resultado. Una tercera operación con iodo y bromuro le etilo, manteniendo la calefacción y agitación durante doce ho- as, nos llevó nuevamente al producto de partida. Grignard (34) ita varios casos de compuestos que no reaccionan con magnesio n las condiciones ordinarias : así el bromopentametilbenceno, cuya nercia ante el magnesio puede atribuirse a impedimento estérico ; l p-dibromobenceno, el bromuro de p-bromobencilo y el 4-bromo- eratrol ; esto lo atribuye a que el eterato del bromuro de arilmag- iesio es muy insoluble y las primeras moléculas formadas recu- ren el magnesio e impiden que continúe atacándose. Grignard ia obtenido los magnesianos de los compuestos anteriores mez- lando el halogenuro no reaccionable con otro que ataque fácil- nente al magnesio, como bromuro de etilo ; la viva reacción pro- ocada por éste elimina la capa insoluble y la reacción marcha con uen resultado.

En el caso de la 4-bromo-metilenpirocatequina la falta de reac- ión puede atribuirse a esta causa, dada la analogía de constitu- ión con el 4-bromoveratrol. Por esta razón hemos verificado la eacción con una mezcla de un mol de 4-bromo-metilenpirocate- uina y dos moles de bromuro de etilo, proporciones idénticas a

(33) *Loc. cit.*, pág. 1592.
(34) *Comp. Rend.*, 198, 625 (1940).

las que emplean Grignard y Hu Chia Hsi (34) para el 4-bromoveratrol; obtuvimos viniletilcarbinol y luego el *vinil-(3-4-dioximetilen)-fenilcarbinol,* líquido ligeramente amarillo, de características análogas a los anteriormente estudiados.

La reacción del carbinol con el cloruro de p-nitrobenzoilo marcha en condiciones análogas a las descritas para el vinil-(p-metoxi)-fenilcarbinol, pero no hemos podido cristalizar el producto de reacción que siempre se deposita como un aceite. En vista de ello, hemos caracterizado el carbinol preparando el correspondiente feniluretano por tratamiento con isocianato de fenilo.

El ácido bromhídrico en acético glacial, en las mismas condiciones citadas para los carbinoles anteriores, da un producto líquido que a la temperatura ordinaria va adquiriendo consistencia resinosa.

Parte experimental

Vinil-fenilcarbinol

Acroleína (35).—Fué preparada por deshidratación de la glicerina mediante una mezcla de sulfato y bisulfato potásico.

Vinil-fenilcarbinol.—En un matraz de tres bocas con dispositivo de agitación mecánica, refrigerante de reflujo con tubo de cloruro cálcico y embudo de llave se colocan 14 grs. de magnesio en limaduras. El magnesio puede activarse con iodo, pero es mejor añadir al principio de la reacción unas gotas de bromuro de etilo disueltas en éter anhidro, y, una vez iniciada la reacción, se deja caer gota a gota una solución de 86 grs. de bromobenceno en 200 c. c. de éter anhidro. Terminada la adición, durante la cual debe procurarse que la ebullición se mantenga bastante viva, se lava el embudo con uno poco de éter anhidro, que se vierte en el matraz y se calienta a ebullición durante media hora. Se deja enfriar, se rodea el matraz con mezcla hielo-sal y se añade lentamente una solución de 25 grs. de acroleína en 250 c. c. de éter anhidro. Durante la adición se cuida de mantener la agitación y el enfriamiento y se observa la separación de una pasta amarilla. Se descompone el producto de reacción con una solución concentrada de cloruro amónico, se abandona unas horas porque la descomposición suele ser bastante lenta y se filtra si es preciso para eliminar algún residuo resinoso que pudiera formase. Se separa la capa etérea, se extrae la acuosa con éter y se secan los extractos etéreos con sulfato sódico. Eliminado el éter, el residuo se destila a presión reducida, pasando como un aceite denso e incoloro a 98° a 8 mm. Rendimiento: 58 % del teórico.

---

(35) *Organic Syntheses,* C. V. I, 15.

Bromuro de cinamilo

En un Erlenmeyer rodeado de hielo se colocan 100 c. c. de bromhídricoacético glacial, se añaden 12 grs. de vinil-fenilcarbinol y se mantiene a 0° durante ocho horas, depositándose un aceite oscuro. El producto se añade sobre hielo y se extrae varias veces con éter; la solución etérea se lava varias veces con agua, solución diluída de carbonato sódico hasta reacción alcalina del líquido de lavado y finalmente otra vez con agua, y se seca con cloruro cálcico. Se destila el éter y el residuo pasa a 111° a 4 mm. Se solidifica en hielo.

El bromuro de cinamilo se reconoce añadiendo bromo en alcohol a su solución alcohólica, precipitando con agua, y recristalizando en alcohol el 1-fenil-1-2-3-tribromopropano que se forma de P. F. = 127°.

La destilación del bromuro de cinamilo se hace en presencia de hidroquinona o, mejor, de carbonato potásico, obteniéndose un líquido ligeramente coloreado que se descompone lentamente al aire.

Preparación del ácido γ-fenilalilsuccínico

Monocloroacetato de etilo (36).

Ester trietílico del ácido carboxisuccínico.—En un matraz con refrigerante de reflujo se disuelven 6,9 grs. de sodio en 115 c. c. de alcohol absoluto; se enfría la solución y se añaden 48 grs. de malonato de etilo, precipitando el derivado sodado. Una vez fría la mezcla, se añaden poco a poco y agitando de vez en cuando 37 grs. de monocloroacetato de etilo, produciéndose fuerte calefacción. Se calienta una hora a reflujo, probándose la reacción alcalina con papel curcuma húmedo. Se destila el alcohol al vacío, y al residuo se añade agua para disolver la sal formada, y se extrae por éter. La solución etérea se seca con sulfato sódico, se destila el éter y el residuo se fracciona a presión reducida. P. E.=156-158° a 15 mm. Rendimiento: 52 %.

Condensación del ester trietílico del ácido carboxisuccínico con bromuro de cinamilo.—A una solución de 1,2 grs. de sodio en 25 c. c. de alcohol absoluto se añaden 12,5 grs. de ester trietílico del ácido carboxisuccínico, observándose la precipitación del derivado sodado de éste. Se añaden 10 grs. de bromuro de cinamilo, notándose el cambio de este aspecto del precipitado. Como en el caso anterior, se calienta a reflujo una hora, se elimina el alcohol al vacío, se disuelve en agua la sal formada y se extrae por éter. Del residuo se separa, después de una fracción de cabeza, un ester de P. E. = 191-192° a 1,5. Decolora al agua de bromo y no cristaliza en hielo.

Saponificación del ester obtenido en la condensación anterior.—14 grs. del ester se calentaron con potasa alcohólica durante seis horas. Se elimina la mayor parte del alcohol y se añade agua, se neutraliza con clorhídrido hasta reacción ácida al rojo Congo y se concentra precipitando un líquido oleoso

(36) Conrad: *Ann.*, 188, 218.

en el que se deposita un sólido blanco que se separa por filtración. El producto bruto funde a 137-138° y es soluble en agua, alcohol, éter y acetato de etilo. Cristalizando dos veces en acetonitrilo, funde a 145° como producto puro.

Análisis:

Peso de sustancia: 0,1608 grs.

Encontrado: C %, 66,72; H %, 5,84.
Calculado: C %, 66,63; H %, 6,02.

Oxidación del ácido γ-fenilalilsuccínico (22).—En un matraz de tres bocas provisto de refrigerante de reflujo, a través del cual se conduce una corriente de anhídrido carbónico (que se pasa previamente por una solución de acetato de plomo), agitador y embudo de llave, se pone una solución de 5 grs. de carbonato sódico en 75 c. c. de agua, en la que se disuelven 2 grs. del ácido γ-fenilalilsuccínico. Se añade por el embudo solución de permanganato potásico al 3 % hasta que la coloración rojiza permanece durante dos horas. Para eliminar el exceso de permanganato se calienta la solución con unas gotas de metanol. Se filtra en caliente el hidróxido de manganeso, que se hierve otra vez con agua, y se filtra de nuevo. Los filtrados reunidos se acidulan con clorhídrico hasta reacción al rojo Congo, y se concentra a vacío hasta unos 70 c. c. Al enfriarse precipita un polvillo blancuzco, que se filtra, se recristaliza en agua y se determina su punto de fusión, que es de 121°, correspondiente al ácido benzoico.

Se evapora a vacío el filtrado acuoso, y el residuo seco, pulverizado, se extrae ocho horas en un Shoxlet con éter anhidro. Del éter se separa el ácido tricarbalílico de P. F. = 161°, después de recristalizado de acetonitrilo.

Amida.—El ester anteriormente citado se disolvió en alcohol, y la solución se saturó de amoníaco y se calentó en tubo cerrado a 140-150° durante cuarenta y ocho horas; se volvió a saturar y a calentar otras cuarenta y ocho horas, formándose un precipitado que fundió entre 185 y 195°. Cristaliza en alcohol absoluto en hojuelas incoloras y brillantes, que funden a 197° como producto puro.

Análisis:

Peso sustancia = 0,0154 grs.

% N encontrado	11,97
% N calculado para la triamida del ácido 1-1'-(γ-fenilalil)-carboxisuccínico	15,27
% N calculado para la diamida del ácido γ-fenilalilsuccínico	12,06

Preparación del vinil-(p-metoxi)-fenilcarbinol

p-Bromoanisol (37).

Vinil-(p-metoxi)-fenilcarbinol.—En un matraz de tres bocas dispuesto como se indica en la preparación del vinilfenilcarbinol se colocan 13,5 grs. de mag-

(37) Lora y Ayestarán: Anales, 36, 48 (1940).

nesio. Se añade un poco de bromuro de etilo en éter anhidro para iniciar la reacción, y después 103 grs. de p-bromoanisol en 150 c. c. de éter anhidro. Terminada la adición, se enfría con hielo-sal y se añaden 25 grs. de acroleína en 100 c. c. de éter anhidro, formándose una pasta amarillenta y algo de resina. El producto de reacción se descompone con solución de cloruro amónico, se filtra si es preciso, se separa la capa etérea, se extrae la acuosa con éter y los extractos etéreos se secan con sulfato sódico. Eliminado el éter, el residuo destila a 129-130° a 12 mm. La destilación se condujo en presencia de hidroquinona o de carbonato potásico, formándose al final abundante resina.

p-Nitrobenzoato.—2,5 grs. del carbinol se disuelven en 20 c. c. de piridina destilada sobre potasa y se añaden 3 grs. de cloruro de p-nitrobenzoilo, notándose fuerte calefacción. Al matraz se adapta un pequeño refrigerante de aire y se calienta en baño de agua durante media hora; al enfriar se precipita una gran masa sólida. Se añade agua, disolviéndose casi totalmente y quedando un aceite que se decanta y se recoge en alcohol, del que precipita en forma de un polvo gomoso, que, recristalizado dos veces en metanol, forma cristales amarillos muy pálidos de P. F. = 120° como producto puro.

La determinación cuantitativa del nitrógeno en este compuesto se hizo por el método Kjeldahl modificado, aplicable a compuestos con grupos nitro.

Análisis:

Peso sustancia = 0,0330 grs.

% N encontrado	4,31
% N calculado	4,47

Reacción del carbinol con a-bromhídrico.—La operación se hizo como en el caso del vinilfenilcarbinol, tratando 5 grs. de vinil-(p-metoxi)-fenilcarbinol con 50 c. c. de bromhídrico-acético a 0°. Se formó un precipitado blanco de apariencia cristalina, que al añadir sobre hielo quedó en forma semirresinosa. Se extrajo, lavó y secó, y al eliminar el éter quedó una resina.

Los intentos de filtrar el precipitado no tuvieron éxito porque se altera fácilmente, licuándose y adquiriendo consistencia resinosa. En otra operación, el residuo de evaporar la solución etérea después de extraer el producto de reacción fué resinificándose rápidamente por simple exposición a la temperatura ambiente.

Preparación del vinil-(3-4-dioximetilen)-fenilcarbinol

Bromuro de metileno (38).

Metilenpirocatequina.—Se disuelven 54 grs. de potasa en 210 c. c. de alcohol conteniendo 12 c. c. de agua; se añaden 60 grs. de pirocatequina, que sólo se disuelve en parte, y 96 grs. de bromuro de metileno. La mezcla se calienta en tubo cerrado a 110-120° durante veinte horas. Se arrastra con vapor y se añade mucha agua para separar la metilenpirocatequina. Se extrae con éter, se lava con sosa diluída y después con agua y se seca con cloruro cál-

(38) *Organic Syntheses*, C. V. I, 440.

cico. Destilado el éter del fraccionamiento del residuo se obtiene primero algo de bromuro de metileno que no ha reaccionado, y después la metilenpirocatequina P. E. = 170-173°. Rendimiento: 29-30 %.

4-Bromo-metilenpirocatequina.—En un matraz de tres bocas con agitador, embudo de llave y tubo de desprendimiento que lleva a la superficie de un matraz con agua, se colocan 54 grs. de metilenpirocatequina disueltos en 300 c. c. de acético glacial. Al terminar la adición se calienta en baño maría durante media hora, desprendiéndose grandes cantidades de bromhídrico. Se añade mucha agua, precipitando un aceite que se extrae por éter, se lava con agua y solución de carbonato sódico, se seca con cloruro cálcico y se elimina el éter. La 4-bromo-metilenpirocatequina destila a 226-228° a la presión normal, con ligera descomposición. Es preferible destilarla a presión reducida P. E. = 102° a 11 mm. y 91,5° a 4 mm. Rendimiento: 85 %.

Vinil-(3-4-dioximetilen)-fenilcarbinol.—Una mezcla de 35 grs. de 4-bromo-metilenpirocatequina y 38 grs. de bromuro de etilo en 150 c. c. de éter anhidro se agregó poco a poco sobre 12,5 grs. de magnesio. La reacción marchó como en el caso general, y al final de ella quedó poco magnesio sin reaccionar. Se agregan 200 c. c. de éter anhidro y se calienta a reflujo una hora; se enfría con hielo-sal y se añaden 27 grs. de acroleína recientemente destilada, observándose la formación de una pasta amarilla. Como en los casos anteriores, se descompone con cloruro amónico, se filtra, se separa la capa etérea, se extrae la acuosa con éter y se secan los extractos etéreos con sulfato sódico. Eliminado el éter, el residuo se fraccionó a presión reducida: pasa primero un líquido ligero e incoloro a 60-70° y 7-10 mm., que destilado a presión normal tiene un P. E. = 112-114°, que corresponde al viniletilcarbinol; después pasa un líquido oleoso y ligeramente amarillento a 126-127° y 1,5 mm.

Feniluretano.—1,4 grs. de vinil-(3-4-dioximetilen)-fenilcarbinol y 1 gr. de isocianato de fenilo se calentaron a baño maría durante dos horas. Queda una resina transparente que tratada por acetato de etilo en caliente separa un residuo pulverulento, que recristalizado dos veces de acetato de etilo, deja un polvo blanco que amarillea ligeramente en contacto del aire, P. F. = 217-221°, con descomposición.

Análisis:

Peso sustancia	0,0188 grs.
% N encontrado	4,66 %
% N calculado	4,71 %

Reacción con a. bromhídrico.—Se practicó, como en los casos anteriores, a partir de 3 grs. del carbinol y 25 c. c. de bromhídrico-acético. Se añadió sobre hielo, se extrajo, lavó y secó y al evaporar el éter quedó un líquido oscuro que se resinificó a la temperatura ambiente.

Madrid. Instituto "Alonso Barba" de Química.
Departamento de Química Orgánica.

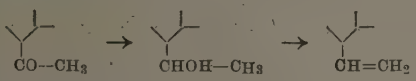
84. SOBRE UN PRODUCTO OBTENIDO EN LA HIDROGENACION DEL ACIDO O-CIANOCINAMICO, *por* M. Lora Tamayo y J. González Ramos.

SUMMARY

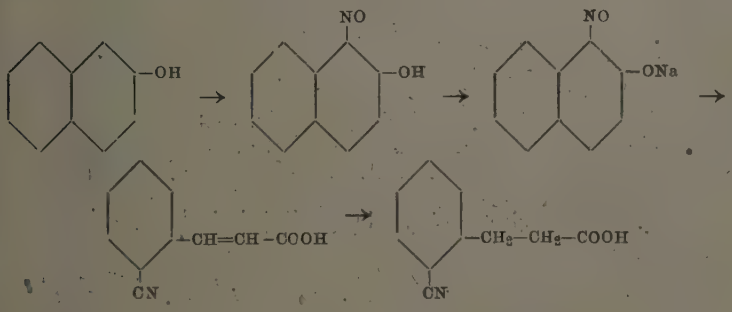
The hydrogenization of o-cyanocinamic acid in alkaline solution heated in a water bath, ñields a product m. p. 172° C, which may be recristalized from water giving pale yellow needles and whose formula is the same as that shown by o-cyanohydrocinamic acid, m. p. 127° C. Both compounds yield β-o-carboxyphenylpropionic acid on hydrolisis, and the chloride of this acid when treated with thionyl chloride. The hydrolisis of the chloride yields the acid of m. p. 127° in both cases. A carboxy-aminohydrinden structure is presumed for the compound showing a m. p. = 172° C, in agreement with previous investigations of Thorpe and Mitchell.

The chloride of o-cyanohydrocinamic acid (153° C/8 mm.) and the amide (m. p. 134° C) have been prepared.

Persistiendo en nuestro propósito de obtener 4-vinilhidrindeno por reacción del con cloruro de metil magnesio, seguido de reducción y deshidratación del carbinol resultante



hemos acometido la síntesis del ácido o-cianohidrocinámico a partir del nitroso-β-naftol, siguiendo a Davies (1):



(1) *J. Chem. Soc.*, 2661 (1927).

La fase final de hidrogenación, según Tuey (2), se lleva a cabo en las condiciones experimentales siguientes:

«10 grs. de ácido o-cianocinámico de p. f. 255°, fueron disueltos en 300 c. c. de metanol y 10 c. c. de agua. Se añaden a la solución 320 grs. de amalgama de sodio, con agitación durante una hora, y la mezcla se calienta a 50° una hora más. Se decanta el producto del mercurio, se neutraliza y se libera del metanol. La acidificación de la sal sódica residual da 7 grs. de ácido β-o-cianofenilpropiónico. Agujas incoloras de alcohol, p. f. 128°». (Edwards da p. f. 127°.)

Nosotros hemos seguido la técnica de hidrogenación del ácido cinámico adoptada ya para otros derivados. En lugar de disolver el ácido o-cianocinámico en metanol, lo hemos hecho en solución acuosa de sosa y agregamos la amalgama de sodio en pequeñas porciones, con agitación. Después, y sin calentar, decantamos el mercurio y acidulamos con ácido clorhídrico, con lo cual se obtiene un precipitado de ácido o-cianohidrocinámico, recristalizable de agua en forma de agujas grandes, p. f. 127°, y con un rendimiento de 82 %. Se mejora, pues, éste, con la ventaja de proceder en frío y en solución acuosa, sin empleo de alcohol metílico.

Cuando en estas mismas condiciones se calienta a baño de maría, hasta desprender las últimas porciones de hidrógeno, y se trata con ClH, como en el caso anterior, se precipita un cuerpo que, recristalizado de agua, lo hace en agujas amarillo pálido, que funden a 172°. El ácido o-carboxihidrocinámico que podría haberse formado por hidrólisis, se describe y lo hemos obtenido fundiendo a 166-167°, pero el producto obtenido contiene nitrógeno y en la proporción correspondiente al o-cianohidrocinámico mismo.

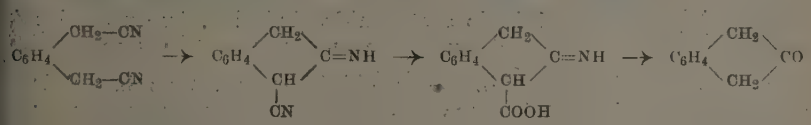
Ambos productos, el que funde a 127° y este otro de p. f. 172°, dan por hidrólisis suifúrica, en las condiciones fijadas por Tuey (3), el ácido β-o-carboxifenilpropiónico, que funde, como se ha dicho antes, a 166°. Además, con cloruro de tionilo los dos dan el mismo cloruro de ácido, que, por hidrólisis, revierte siempre al ácido de p. f. 127°. Este hecho excluye la posibilidad de una hidrogenación del grupo —C≡N a —CH_2NH_2, que podía conducir a resul-

(2) *J. Chem. Soc.*, 1076 (1940).
(3) *J. Chem. Soc.*, 1073 (1940).

tados analíticos con diferencias próximas a los propios errores experimentales. (N % para $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ CH_2—CH_2—COOH \end{matrix}$ 7,82; N % en $C_6H_4 \begin{matrix} CN \\ CH_2—CH_2—COOH \end{matrix}$ 8,00; N % obtenido: 7,99, 7,77.)

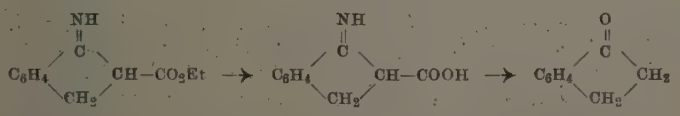
Al nuevo compuesto debe corresponder una estructura que permita fácilmente el paso a aquel ácido.

Moore y Thorpe (4) caracterizan como un derivado imínico el producto que se obtiene con rendimiento cuantitativo al calentar una solución alcohólica de o-fenilendiacetonitrilo conteniendo una traza de etilato sódico, y admiten una ciclación según:



que por tratamiento con ácido sulfúrico conduce a la formación de β-hidrindona.

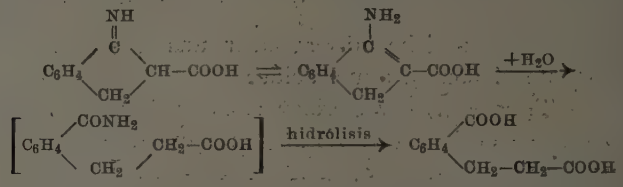
En una publicación posterior, Mitchell y Thorpe (5), continuando esta serie de investigaciones sobre formación y reacciones de iminocompuestos, consideran el caso del producto resultante de la condensación del cloruro de o-cianobencilo con el derivado sódico del éster malónico, que, al final de la síntesis, debe conducir a nuestro ácido o-cianhidrocinámico. No llegan a aislarlo como tal, sino en forma de su éster etílico, razonando en él una estructura de un 2-carboxi-1-iminohidrindeno, que calentado con ácido sulfúrico da α-hidrindona:



La hidrólisis del producto, de p. f. 172°, así como el tratamiento con ácido sulfúrico en las condiciones en que los ácidos iminohidrindeno-carboxílicos dan hidrindona, conduce siempre al ácido o-carboxihidrocinámico. Si se admite para él la forma imínica, como en el caso citado del éster, hay que tener en cuenta la existencia de una tautomería amino-imina, que ya toman en consideración

(4) *J. Chem. Soc.*, 93, 183.
(5) *J. Chem. Soc.*, 97, 2261.

Thorpe y colaboradores en sus trabajos, deduciendo que en dicho ester del 2-carboxi-1-iminohidrindeno, es más estable la forma amina. La transformación en ácido de nuestro producto puede así interpretarse según este orden de transposición e hidrólisis:



En el curso del trabajo se han preparado por primera vez el cloruro y la amida del ácido o-cianohidrocinámico, que no fué posible ciclarlo a la correspondiente cianhidrindona. El ácido o-carboxihidrocinámico obtenido en su hidrólisis, como en la del isómero de p. f. 172°, fué tratado por fuerte exceso de cloruro de tionilo para obtener el doble cloruro de ácido; pero en todos los casos ensayados se llegó siempre la α-hidrindona (p. f. 41°), obtenida sin duda por ciclación y pérdida de CO_2.

Parte experimental

Preparación del 1-nitroso-β-naftol (6).

En un matraz de fondo redondo de 10 litros, con un agitador mecánico, se colocan 250 grs. de β-naftol disuelto en una disolución de 70 grs. de OHNa en 3 litros de agua. La solución es después enfriada a 0° rodeando el matraz con hielo y sal; se añaden ahora 125 grs. de nitrito sódico en polvo, y después, gota a gota, con fuerte agitación, 550 grs. de SO_4H_2 de densidad 1,32, durante media hora, procurando que la temperatura no pase de 0°, para lo cual se echan de vez en cuando trozos de hielo dentro del matraz. Al terminar la adición de SO_4H_2, la solución presenta reacción ácida al rojo Congo. Se continúa la agitación de la mezcla durante una hora a la temperatura de 0°, y a continuación se filtra a la trompa y se deseca. Rendimiento del producto sin recristalizar: 100 %.

Sal sódica del 1-nitroso-β-naftol (7).

A 100 grs. de 1-nitroso-β-naftol suspendidos en 1.250 c. c. de alcohol se agrega, con agitación mecánica, una solución de 45 grs. de NaOH en 250 c. c. de alcohol, y se separa por filtración; el cuerpo verde formado, seco, es un polvo que ataca a la mucosa nasal, produciendo estornudos. Rendimiento sin recristalizar: 90 %.

(6) «Organic Syntheses». Collective Vol. I, 411.
(7) *Ber.*, XVII, 2585 (1884).

Preparación del ácido o-cianocinámico (8).

100 grs. de la sal sódica del 1-nitroso-β-naftol, seca, perfectamente pulverizada, se calientan con 600 c. c. de nitrobenceno a reflujo a 205° durante 6-9 horas, hasta que la masa ha tomado aspecto negro, y ha desaparecido el color verde. La mezcla oscura que se forma se agita con una disolución acuosa y caliente de 100 grs. de acetato sódico. Se pasa todo a un embudo de decantación y se separa la capa inferior, formada por el nitrobenceno, el cual se puede recuperar por destilación. La capa superior acuosa se hierve varias veces con carbón animal hasta que una prueba del líquido rojizo, neutralizado con ClH, da un precipitado casi blanco, pues, de lo contrario, el precipitado queda impurificado por nitrobenceno, que dificulta la siguiente operación de hidrogenación. Cuando la prueba es positiva, el líquido rojizo total se neutraliza con ClH concentrado, precipitando el ácido o-cianocinámico, p. f. = 256°. Rendimiento: 23 %.

Preparación del ácido o-cianohidrocinámico.

1. – (9).—10 grs. de ácido o-cianocinámico de p. f. 255° fueron disueltos en 300 c. c. de metanol y 10 c. c. de agua. 120 grs. de amalgama de sodio fueron añadidos a la solución con agitación, durante una hora, y la mezcla fué enseguida calentada a 50° durante una hora más. El producto fué decantado del mercurio, neutralizado y liberado del metanol. La acidificación de la sal sódica residual da el ácido β-orto-cianofenilpropiónico, recristalizable de agua en agujas incoloras de p. f. 127°.

2 – (10).—11 grs. de ácido o-cianocinámico fueron disueltos en una solución de 3 grs. de NaOH en 60 c. c. de agua, y se le agregaron por pequeñas porciones 132 grs. de amalgama de sodio. A partir de este momento se pueden seguir dos caminos:

a) Decantar el mercurio y neutralizar la solución alcalina con ClH, con lo cual se precipita un cuerpo, que es recristalizable de agua y funde a 127°, como en el caso anterior. Rendimiento: 82 %.

b) Si antes de decantar el mercurio se calienta todo a baño maría durante una hora, como se hace en la hidrogenación del ácido cinámico, con objeto de que desprendan las últimas porciones de hidrógeno, y luego se decanta el mercurio y se neutraliza la solución alcalina con ClH, se precipita un cuerpo, también recristalizable de agua, en pequeñas agujas, que funde a 172-173°.

Análisis:

% N encontrado	7,99-7,77
% N calculado para $C_{10}H_9O_2N$	8,00

Reacción con cloruro de tionilo.

a). – A 10 grs. de ácido o-cianohidrocinámico de p. f. 127° se le agregan, poco a poco, 14 grs. de cloruro de tionilo (doble de la cantidad teórica). Al principio se deja que reaccione a la temperatura ambiente, y al final se calienta a unos

(8) *Loc. cit.*
(9) *Loc. cit.*
(10) «Prácticas de Quím. Orgánica». Gattermann, 248 (1944).

100° durante poco tiempo. Se destila a la trompa el exceso de Cl_2SO y se ultima la destilación del producto, p. e. = 153°/8 mm. Líquido denso. Rendimiento: 72 %.

Análisis: % Cl encontrado 18,4
% Cl calculado para $C_{16}H_8ONCl$ 18,3

b).—A 5 grs. del cuerpo de p. f. 172° se añadieron, gota a gota, 12 grs. de cloruro de tionilo (doble de la cantidad teórica). Se produce una reacción más viva que cuando se trata el producto anterior, por lo cual es conveniente enfriar con agua. El líquido rojizo formado se destila al vacío p. e. 150°/5 mm. Unas gotas de él, dejadas al aire en un vidrio de reloj, se solidifican lentamente en un cuerpo amarillento, que recristalizado de agua funde a 127°, como el ácido o-cianohidrocinámico.

Amida del ácido o-cianohidrocinámico.

Dejando caer unas gotas del cloruro del ácido obtenido, según *a*) o *b*), indistintamente, sobre amoníaco concentrado, se forma rápidamente en gran cantidad un precipitado blanco, que recristaliza de alcohol en agujas incoloras, p. f. 134°.

Análisis: % N encontrado 16,10
% N calculado para $C_{10}H_{10}OH_2$ 16,09

Acido o-carboxihidrocinámico.

Hidrólisis ácida. 1.—Se calienta el reflujo durante dos horas un grano del ácido o-cianohidrocinámico p. f. 127° con 10 c. c. de ácido sulfúrico al 50 % (vol.). Se deja enfriar, cristalizando el o-carboxihidrocinámico, que es recristalizable de agua en agujas p. f. 167°. Rendimiento: 54 %.

Cuando 1 gr. del producto de p. f. 172° se calienta a reflujo con 10 c. c. de ácido sulfúrico al 50 % (vol.), durante dos horas, y se deja enfriar, cristaliza el mismo cuerpo de p. f. 167°.

2. El producto de p. f. 172° fué tratado también según Thorpe (11), que obtiene *β*-hidrindona a partir del 3-carboxi-2-aminohidrindeno. 3 grs. fueron mezclados con una solución de 8 grs. de ácido sulfúrico en 24 grs. de agua, y se calentó a ebullición, pasando al mismo tiempo una rápida corriente de vapor de agua, para arrastrar la hidrindona que pudiera formarse. Se recogió en el arrastre cerca de un litro de agua, no separándose nada. En el matraz cristalizó ácido o-carboxihidrocinámico (p. f. 167°).

Reacción del ácido o-carboxihidrocinámico con cloruro de tionilo.

A 5 grs. de ácido o-carboxihidrocinámico se le añaden 12,5 grs. de Cl_2SO (doble de lo teórico) y se calienta en baño de aceite a unos 130° durante una hora. El exceso de Cl_2SO se elimina destilando a la trompa, y, por último, el resto del producto se destila en la bomba de vacío, pasando unas gotas amarillentas y viscosas a 97°/3 mm., las cuales, enfriadas, cristalizan en agujas largas que funden a 40°. Este cuerpo se identificó como α-hidrindona.

Madrid. Instituto "Alonso Barba" de Química.
Departamento de Química Orgánica.

(11) *J. Chem. Soc.*, 93, 186.

5. ESTUDIOS SOBRE EL ENRANCIAMIENTO DEL ACEITE DE OLI-'A.—I. ACCION ESPECIFICA DE CAUSAS NATURALES Y PROOXI-DANTES, *por* J. M. R. DE LA BORBOLLA Y ALCALÁ y C. GÓMEZ HERRERA.

SUMMARY

The authours have studied the influence of air, light water and finely di-ided metals (pellets, shavings) on the oxidative alteration of olive oil. The ppropriate devices have been employed so as to ensure that the influence of ach of the abovementioned agents be as specific as possible.

The results obtained show that if illumination is lacking the action of air, ater and metals does not favour the oxidation of the oil.

The influence of light radiations on the oil during the different steps of ie refining process of same is also studied by the authours.

The experimental results show that deodorization with steam stabilizes the il as far as oxidation is concerned.

INTRODUCCIÓN

El enranciamiento de una grasa puede tener su origen en tres rocesos distintos: 1.° Procesos hidrolíticos, producidos por los cidos libres y por enzimas lipolíticas. 2.° Procesos de beta-oxi-ación, producidos en casi su totalidad por microorganismos; y .° Procesos oxidativos, producidos por fijación de oxígeno a la rasa.

El enranciamiento hidrolítico se favorece por la humedad, pues-o que las grasas emulsionadas con agua se enrancian más fácil-iente que las naturales (1); pero si la grasa pierde su humedad atural, aumenta su capacidad de enranciamiento. Las tempera-uras elevadas favorecen la hidrólisis. En el intervalo de —24 a 0° C. la influencia es pequeña, pero de 10° C. a 35° C. el efecto s más pronunciado (2).

El enranciamiento cetónico, en ausencia de microorganismos, se favorece por la luz, y en menor proporción por el calor. Tam-ién lo producen ciertos fermentos (3).

Las causas del enranciamiento oxidativo se pueden dividir en os grupos: las causas naturales y los llamados prooxidantes.

Causas naturales:

Luz.—Es una de las causas más importantes. Un cuanto de uz activa una molécula de ácido graso, la cual se hace más sus-ptible a la oxidación.

Según Horio y Yamashita (4), la velocidad de la oxidación fotoquímica del aceite o grasa sólo depende de la concentración de los ácidos grasos y de la intensidad luminosa, siendo independiente del tiempo, entre una y ocho horas, y de la cantidad de oxígeno que actúa (5).

Sobre la influencia de la longitud de onda se pueden citar los datos siguientes: Según Glimm y Seeger (6) y Greenbank y Holm (7), el efecto mayor está en la zona rojo amarilla del espectro. Coe (8) y Morgan (9) indican que esta luz es de débil efecto.

Las luces verde y azul son menos activas, en especial esta última (10). Las zonas violeta y ultravioleta también son activas.

Sundberg y Hultberg (11) demuestran que los rayos X y las radiaciones de los elementos radiactivos no ejercen influencia sobre el aceite de oliva.

Según la bibliografía, la luz solar acelera hasta 10.000 veces el enranciamiento. Este se produce en la superficie, donde las materias del aceite sin refinar absorben las radiaciones. Parte de estas materias se pierden en la refinación, pero la clorofila y la hemina son difíciles de separar. Estas aceleran la oxidación, ya que activan el hidrógeno según el esquema:

$$H_2 - \text{clorofila} + h\upsilon \rightarrow H - \text{clorofila} + H \text{ (activo)} \quad (12)$$

Carotinoides.—También favorecen la oxidación, ya que se oxidan fácilmente; pero estos productos de oxidación son inestables y ceden su oxígeno a los ácidos grasos (13).

Ciertos tipos de mohos y bacterias producen también procesos de enranciamiento oxidativo.

Los prooxidantes son las materias que adicionadas al aceite favorecen su oxidación. Entre éstos se encuentran:

Metales.—Según Lea (14) y Coe (15), el cobre es el metal más oxidante, hasta en 1 por 10^7, inhibiéndose su acción por proteínas y cianhidrinas.

El hierro (16) también oxida el aceite, suponiéndose que su efecto se debe al sistema de oxidación-reducción ferroso-férrico.

Según la bibliografía, la acción de los metales en orden decreciente es: cobre, cobalto, hierro, níquel, manganeso, mercurio, plomo y estaño.

Sales.—Algunas sales, tales como los nitritos y a veces la sal común, aceleran la oxidación en solución ácida.

Materias extrañas.—Los aceites filtrados desprovistos de partículas sólidas presentan una mayor resistencia al enranciamiento.

Calor.—La temperatura elevada también favorece la oxidación (17) (18).

Oxígeno.—El aire también acelera el enranciamiento (19) (20).

Teniendo en cuenta toda la bibliografía citada, se ha considerado de gran interés el estudiar la influencia que sobre el aceite de oliva ejercen aquellos factores cuya acción puede tener lugar en cualquier momento.

Se han estudiado detalladamente y de un modo específico la influencia de la luz, el agua, el aire y los metales. La importancia del efecto de estos últimos es muy grande, sobre todo en relación con el envasado y la conservación del aceite.

Parte experimental

Aparatos y técnicas

Para poder estudiar el efecto específico de cada uno de los agentes oxidantes, se ha procurado mantener el aceite en tales condiciones que sea nula la acción de las demás causas del enranciamiento, disponiéndose con este objeto los artificios experimentales que se indican a continuación:

Estudio de la acción específica del aire.—Se ha efectuado haciendo burbujear aire a través del aceite. El aparato tiene un artificio de succión accionado por una trompa de agua y está totalmente envuelto en papel negro opaco, de tipo utilizado en fotografía.

Estudio de la acción específica del agua.—Se ha efectuado haciendo atravesar gotas de agua destilada por un espesor de 5 cm. de aceite. Se mantuvo constante el nivel del líquido mediante un artificio de nivel y vasos comunicantes.

Como referencia se dispusieron dos aparatos iguales al anterior, uno con la misma cantidad de aceite y el mismo fondo de agua y el otro conteniendo únicamente el aceite.

Estudio de la acción específica de la luz.—Se han dispuesto vasijas cilíndricas exactamente iguales, conteniendo la misma cantidad de aceite y cerradas por tapones de corcho, que estuvieron sometidas al mismo tiempo a la acción de un foco luminoso situado a 14 cm. de distancia. Todo el conjunto se colocó dentro de una cámara oscura de dimensiones adecuadas para obtener el máximo efecto de la energía luminosa.

Como comparación se colocó dentro de la cámara una vasija exactamente igual a las sometidas a la luz, dispuesta en las mismas condiciones, pero envuelta totalmente la pared exterior del artificio en papel negro opaco.

Esta disposición experimental presenta el inconveniente de no estar sometido el aceite a la agitación, por lo que la acción de la luz debe limitarse a la superficie del mismo. Sin embargo, en un estudio preliminar, su efecto no debe ser muy importante, puesto que influye por igual en las diversas muestras.

Estudio de la influencia de los metales.—La acción de los siguientes metales, cobre, hierro, cadmio, mercurio, plomo, cinc, aluminio, níquel, bismuto y estaño, se ha estudiado colocando en una serie de recipientes iguales un determinado peso de aceite, junto con el metal en forma de laminillas o de granalla. Estos recipientes se han colocado en una cámara adecuada para eliminar el efecto de la luz.

Medida del enranciamiento.—Se ha efectuado a base de los métodos analíticos del índice de peróxidos de Lea (21) (22) y del índice de oxidación de Issoglio (23) en su forma cuantitativa. En la mayoría de las medidas se ha seguido el primer método, por ser sus resultados más adaptables a las investigaciones a realizar, y además porque parece ser el que más se ajusta a la determinación del verdadero enranciamiento, según la bibliografía consultada (24 a 40).

La determinación experimental ha consistido en disolver una cantidad exacta de aceite en 10 c. c. de una mezcla de dos partes de ácido acético glacial y una de tetracloruro de carbono. Se agrega un poco ioduro potásico cristalizado, se hierve unos segundos y se deja enfriar. La solución fría se vierte en una solución diluída de ioduro potásico recién preparada y el iodo se valora con tiosulfato 0,01 N. Todo el proceso se verificó con la menor cantidad de luz posible. Los ensayos en blanco dieron resultados nulos.

El índice del peróxido es el número de c. c. de solución 0,002 N gastados en decolorar el iodo liberado por un gramo de aceite.

Resultados experimentales

Acción específica del aire.—La variación del índice de peróxido con el tiempo, habiendo sido continuo el paso de aire en forma de burbujas a través del aceite, y permaneciendo éste fuera del contacto de la luz, viene indicada a continuación:

Tiempo	Indice	Tiempo	Indice	Tiempo	Indice
0	8	8	7	17	10
1	8	9	10	21	12
2	8	11	15	23	11
3	8	12	9	26	11
4	7	14	10	30	9
5	9	15	11	36	13
7	9	16	11	39	11

El tiempo viene expresado en días.

Para evitar la excesiva extensión del trabajo, tanto en este caso como en los sucesivos sólo se darán valores típicos de cada una de las series de medidas.

De los datos anteriores se deduce que la influencia del aire fuera del contacto de las radiaciones luminosas es prácticamente nula, puesto que los valores del índice de peróxido se mantienen casi invariables en el transcurso de una gran cantidad de tiempo.

Acción específica del agua.—Los valores obtenidos para el índice de peróxido en una experiencia tipo son los siguientes:

Aceite	Antes del tratamiento	Atravesado por 100 c. c.	Atravesado por 50 c. c.	Atravesado por 2.000 c. c.
Atravesado por el agua.	$i = 11$	$i = 11$	$i = 12$	$i = 12$
Con fondo de agua	$i = 11$	$i = 11$	$i = 10$	$i = 12$
Sin agua	$i = 11$	$i = 11$	$i = 11$	$i = 12$

Estos resultados parecen indicar que el agua no influye por sí misma en la formación de peróxidos en el aceite.

Acción específica de la luz.—Las variaciones con el tiempo del índice de peróxido del aceite de oliva sometido a la acción de las radiaciones luminosas, han sido los siguientes:

Tiempo en días	Aceite sin iluminar	Aceite iluminado
0	4	4
1	6	11
2	10	20
4	12	21
5	8	21
6	8	22
7	8	22
8	9	27
9	10	37
11	10	44
12	10	101
13	10	121

El estudio de estos resultados demuestra, de acuerdo con lo encontrado en las experiencias de la serie anterior sobre la influencia del aire, que fuera del contacto de la luz el índice de peróxido permanece prácticamente constante, a pesar de la elevación de temperatura que se produce en la cámara, debida a la energía calorífica desprendida del foco luminoso.

Se ha estudiado también la influencia de la luz blanca sobre el aceite de oliva en las distintas fases de su refinación.

Para esto, se han dispuesto una serie de matraces esféricos iguales, cerrados por tapones de corcho, situados a igual distancia del foco luminoso y conteniendo la misma cantidad de aceite.

Los valores obtenidos para el índice de peróxido son los que se citan a continuación :

Tiempo en días	Sin refinar	Neutralizado	Decolorado	Desodorizado
0	7	8	1	3
1	11	13	4	3
11	18	25	14	7
21	20	27	25	18
31	25	30	34	16
42	28	34	38	19
53	31	47.	44	21
65	33	51	52	23
74	40	56	56	25
84	51	61	54	25
95	54	64	67	26

El aceite se ha iluminado a los cinco días de haber sido refinado.

Nota.—La iluminación no ha sido totalmente regular, a causa de las restricciones de energía eléctrica.

Estos resultados indican que la neutralización elimina la acción de ciertos antioxidantes naturales del aceite, lo que trae consigo un aumento del índice de peróxido.

El tratamiento de decoloración no influye desde el punto de vista que nos ocupa, conservándose los valores del índice casi iguales a los del aceite neutralizado solamente.

La desodorización debe producir un arrastre de materias prooxidantes naturales, lo que trae consigo una mayor resistencia del aceite a la oxidación. Este resultado está de acuerdo con los últimos trabajos sobre estabilidad (41).

En todas las series de experiencias realizadas se ha encontrado que las radiaciones luminosas producen una elevación en el valor del índice de peróxidos a medida que transcurre el período de iluminación.

Esto demuestra la influencia que sobre la oxidación del aceite de oliva produce la energía radiante.

Acción específica de los metales.—La variación del índice de peróxido con el tiempo, en el aceite de oliva en contacto con los metales más corrientes, fuera del contacto de la luz, viene indicado en los valores siguientes :

METAL	TIEMPO EN DIAS			
	0	1	3	6
Cobre	9	10	9	11
Estaño	9	9	11	10
Bismuto	9	10	13	12
Níquel	9	10	9	10
Plomo	9	8	8	9
Mercurio	9	8	9	10
Hierro	9	10	9	12
Cadmio	9	9	12	10
Aluminio	9	8	9	9
Cinc	9	11	10	10

El estudio de estos resultados demuestra que la presencia de los metales, en el tiempo señalado, fuera del contacto de la luz, no favorece prácticamente la formación de peróxidos. Conviene hacer notar que la afirmación anterior no quiere indicar que no existen otros tipos de reacciones entre el metal y el aceite.

Se ha dispuesto una serie de experiencias análogas a las anteriores, pero siendo muy superior la duración de las mismas.

El aceite se ha mantenido durante cuatro meses en contacto con los metales y en la oscuridad. Los valores obtenidos para el índice de peróxido son los que siguen:

METAL	TIEMPO EN DIAS				
	0	31	62	92	123
Referencia	11	13	17	13	9
Cadmio	11	16	25	11	16
Cinc	11	17	20	12	13
Hierro	11	16	20	13	14
Bismuto	11	17	25	16	19
Aluminio	11	15	19	8	12
Cobre	11	18	29	11	12
Estaño	11	18	19	13	17
Plomo	11	25	16	16	17
Níquel	11	13	19	11	15

Estos resultados confirman cualitativamente los obtenidos en las experiencias anteriores. Las oscilaciones en los valores del índice pueden atribuirse a las reacciones que tengan lugar, bien entre el metal y el aceite, con formación de jabones metálicos, o bien entre estos productos y el iodo durante la valoración de los peróxidos.

Discusión e interpretación de los resultados

Los procesos de oxidación que constituyen la causa principal del enranciamiento, pueden clasificarse en su mayor parte dentro de los fenómenos oxidativos de los enlaces etilénicos, que presentan los ácidos no saturados del aceite de oliva (42).

Los ácidos grasos saturados pueden enranciarse, pero esta alteración sólo se produce en presencia de microorganismos (43).

En las condiciones usuales pueden suponerse inertes; pero a 100° C. el estearato de metilo absorbe O_2, aunque en proporción inferior a la de los compuestos no saturados (44). También el decano y el exadecano normales absorben algo de O_2 en los principios de la oxidación (45).

Los hidroperóxidos son los primeros productos de la oxidación, siguiendo reacciones en cadena hasta la formación de cetonas y alcoholes (46) (47).

Las diversas teorías propuestas para la explicación de los procesos de oxidación pueden resumirse de un modo general en el siguiente esquema:

El enlace etilénico adiciona oxígeno, formando un peróxido:

$$-CH=CH- \; + \; O_2 \rightarrow \; -\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}} \; + \; -\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}-$$

Este se descompone más tarde, dando lugar a la formación de ozono (48), o de peróxido de hidrógeno (49).

Estos agentes oxidantes actúan sobre otros enlaces etilénicos, produciendo nuevas moléculas de peróxidos y ozónidos.

A esta primera fase del proceso se le llama período de inducción (50), durante el cual no ocurren cambios apreciables en las propiedades organolépticas, pero se van formando compuestos que luego producirán necesariamente la oxidación (51). Täufel admite que la autooxidación se produce primero por separación de hidrógeno activo, y además por la formación eventual de peróxidos, que producen un «mol-peróxido suelto» por la creación de un óxido de etileno, o por la adición de un átomo de oxígeno en un grupo metilénico activado.

Los estudios recientes sobre la reacción del O con el enlace etilénico se han efectuado empleando productos químicos definidos. Farmer y Sutton (52) han obtenido el hidroperóxido del olea-

to de metilo por reacción en presencia de luz ultravioleta, que tiene un doble enlace, aunque no se conoce exactamente su posición (53).

La formación del hidroperóxido es autocatalítica y no depende de la presión de O_2 (49), presentándose mecanismos de radicales libres del tipo

$$—CH_2—CH=CH— \rightarrow CH—CH=CH— + H$$

$$—CH—CH=CH— + H + O_2 \rightarrow —CH(OOH)—CH=CH—$$

Aunque la facilidad con que se forman los hidroperóxidos es grande, no es fácil explicar de esta forma el principio de la oxidación, por la gran energía que hace falta para la separación del H metilénico.

Sin embargo, el O_2 puede atacar el enlace etilénico uniéndose a uno de sus extremos y facilitando así la energía necesaria para la disociación del enlace H—C.

Esta reacción del O_2 está de acuerdo con las exigencias de la Físico-Química (54), habiéndose también confirmado por medidas espectrofotométricas (55).

Cuando la reacción tiene lugar a temperatura baja, el peróxido se forma en el grupo metilénico situado junto al enlace etilénico, mientras que a temperaturas altas el O reacciona directamente con éste.

Una vez terminado el período de inducción disminuye la longitud de las cadenas y la cantidad de compuestos no saturados, pareciendo probable la formación de conjugaciones (56) que dan lugar a ciclos de dioxano.

Con frecuencia se forman polímeros en una proporción elevada con enlaces entre carbonos (57) o del tipo de éter (58); no conociéndose aún bien el papel de estos polímeros en la oxidación en el aire.

Los aldehidos formados a partir del ácido oleico reaccionan con un enlace etilénico y facilitan la ruptura de éste (Deatherage y Mattill).

Un proceso parecido tiene lugar con los otros ácidos no saturados (59). Täufel admite también la posibilidad de autooxidaciones en combinación con otros productos.

Tratemos ahora de interpretar los resultados de nuestras expe-

riencias de acuerdo con las consideraciones teóricas que se acaban de citar.

Las experiencias demuestran que el oxígeno del aire es incapaz por sí mismo de aumentar la cantidad de peróxido del aceite de oliva.

Esto parece indicar que la reacción directa de oxidación del enlace etilénico, entre el oxígeno y el aceite, en las condiciones en que se trabaja, es de una gran lentitud, y ésta es tal que la velocidad de oxidación es prácticamente nula.

La presencia de los metales como único agente extraño al aceite tampoco influye en la cantidad de peróxido formado, según indican los resultados experimentales. Este comportamiento es lógico, aparte de los posibles efectos químicos, catalíticos o de superficie, ya que los metales, que son por su propia naturaleza reductores, deben presentar cierta tendencia a fijar en ellos mismos el oxígeno, que en otro caso iría a reaccionar con el enlace etilénico.

Con respecto a los efectos catalíticos o de superficie, que tanta importancia tienen en otras oxidaciones del enlace etilénico (60), (61) y (62), parece que en las condiciones de la experiencia no se presentan de modo apreciable.

La influencia prácticamente nula del agua líquida sobre la formación de peróxidos puede interpretarse suponiendo que las gotas de agua que caen y el aceite forman un sistema bifásico muy distinto al que existe entre el aceite y su humedad natural.

En este último caso, la interacción entre ambos tipos de moléculas debe ser mucho mayor, por lo cual los cambios en la humedad natural del aceite afectarán a la estabilidad del mismo en una escala de importancia.

En el caso del agua que simplemente atraviesa el aceite, estas interacciones no se producirán y, en consecuencia, no será afectada la formación de peróxidos.

Todas las medidas realizadas indican que la acción de las radiaciones luminosas tiene importancia para el enranciamiento de los ácidos grasos del aceite, puesto que su presencia puede producir la oxidación en una proporción elevada. Por tanto, el proceso de oxidación del aceite de oliva puede ser una reacción fotoquímica típica cuyo desarrollo, de acuerdo con la bibliografía (63), se puede encauzar de la forma siguiente:

La molécula paramagnética de oxígeno presenta un momento magnético que la hace semejante a un radical libre en la capacidad

de formar compuestos neutros de adición. La molécula de oxígeno tiene dos electrones libres, es decir, dos restos de afinidad en dos átomos contiguos, que son susceptibles de saturarse con otros dos restos de afinidad de una configuración análoga, tal como la de los compuestos etilénicos activados.

La activación del doble enlace, en el caso del ácido oleico y sus derivados, puede ser un proceso fotoquímico producido por partículas excitadas mediante la absorción de cuantos de energía radiante, según el proceso siguiente:

Al excitarse una molécula de aceite se rompe el doble enlace etilénico, de forma análoga a la del caso de los ácidos fumárico y maleico, estudiado por Olson. Entonces, los restos de afinidad del oxígeno y del enlace etilénico se saturan, dando lugar a la formación del peróxido:

$$\begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_7-CH^{\bullet} \\ \quad\quad\quad\quad | \\ R-(CH_2)_7-CH^{\bullet} \end{array} \quad + \quad \begin{array}{l} {}^{\bullet}O \\ | \\ {}^{\bullet}O \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3-(CH_2)_7-CH-O \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ R-(CH_2)_7-CH-O \end{array}$$

Respecto a la velocidad de este proceso, hay que tener en cuenta que la cinética química establece que la velocidad de conjunto está determinada por la más lenta de las reacciones intermedias. Aplicando esta consideración a la reacción fotoquímica que se estudia, resulta que siendo el proceso primario, es decir, la absorción del cuanto de luz, el más rápido de todos, no podrá en ningún caso determinar la velocidad de formación de peróxidos. Por tanto, habrá que esperar que la velocidad de oxidación venga regida por la de fijación de oxígeno al doble enlace ya activado por la acción energética del cuanto de luz incidente.

Consideramos ahora la variación del índice de peróxido en función del tiempo.

Como el peróxido formado, producto de adición inicial entre la molécula de oxígeno y el enlace etilénico, presenta un ciclo de cuatro miembros, se producen cadenas de reacciones:

$$-CH=CH- \; + \; O_2 \rightarrow \; \begin{array}{l} -CH-CH- \\ \quad | \quad\quad | \\ \quad O-O \end{array} \; \rightarrow \; \begin{array}{l} -CH-CH- \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad O \end{array}$$

(según Tschirch y Barber); otras que dan lugar a la formación de varios ciclos de peróxido y de óxidos de etileno (Powick), y

otras cadenas que forman derivados cetónicos (Lundberg, Holmann y Burr):

También pueden formarse sistemas de dobles enlaces conjugados:

$$-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2- \xrightarrow{O_2} -CH_2-CH(OOH)-CH=CH-CH_2-CH_2- \rightarrow$$
$$-CH_2-CO-CH=CH-CH_2-CH_2- \rightarrow -CH=C(OH)-CH=CH-CH_2-CH_2- \quad (64)$$

Estos productos intermedios presentan unos enlaces C—O de estabilidad muy variable. Como se deduce de los esquemas anteriores, el orden de dicha estabilidad no tiene nada que ver con el orden en que se van formando los referidos productos. Por consiguiente, habrá que esperar que se produzcan oscilaciones en el valor del índice de peróxido, lo que también está de acuerdo con los resultados experimentales.

En resumen: se puede establecer en principio que la formación de peróxidos, condición necesaria para que se produzca enranciamiento oxidativo, es un proceso de tipo complejo que puede necesitar la acción de un cuanto de luz para iniciarse, y que luego continúa mediante cadenas de reacciones hasta que acaba en derivados carbonílicos, que dan al aceite las características que determinan su enranciamiento.

Resultados prácticos

En las condiciones experimentales pueden establecerse como conclusiones de interés práctico las siguientes:

1.ª La acción específica del aire en la oscuridad no produce enranciamiento oxidativo apreciable en el aceite de oliva.

2.ª La acción específica de los metales en forma de granalla o de láminas pequeñas, en la oscuridad, no altera el aceite de oliva desde el punto de vista de la formación de peróxidos, durante un período de varios meses.

3.ª La acción específica del agua líquida sobre la formación de peróxidos en el aceite es prácticamente nula.

4.ª La neutralización del aceite durante el proceso de su refinación favorece la oxidación provocada por la luz.

5.ª La desodorización mediante vapor estabiliza el aceite desde el punto de vista oxidativo.

6.ª La acción específica de la luz produce un aumento en la cantidad de peróxidos contenidos en el aceite de oliva.

BIBLIOGRAFIA

(1) GLIMM y ELLERT.: *Fet. u Seif.*, 48, 60 (1941).
(2) KIERMEIER: *Fet. u Seif.*, 48, 326 (1941).
(3) SÜLLMANN: *Helv. Chim. Acta*, 25, 251 (1942).
(4) HORIO y YAMASHITA: *J. Soc. Chem. Ind. Japon*, 373, 297, 415 (1934).
(5) «Annual Rewiew of Literature on Fats»: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 25, 169 (1948).
(6) GLIMM y SEEGER: *Fet. u Seif.*, 48, 322 (1941).
(7) GREENBANK y HOLM: *Ind. Eng. Chem.*, 25, 167 (19339).
(8) COE: *Oil & Soap*, 14, 171 (1937).
(9) MORGAN: *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1287 (1937).
(10) FRENCH y LUNDBERG: *Oil & Soap*, 21, 23 (1944).
(11) SUNDBERG: *Iva*, 243 (1942).
(12) TAUFEL: *Fet. u Seif.*, 50, 387 (1943).
(13) OLCOTT y MATTILL: *J. Biol. Chem.*, 91, 105 (1931).
(14) LEA: *J. Soc. Chem. Ind.*, 53, 292 (1936).
(15) COE: *Oil & Soap*, 18, 241 (1941).
(16) GRONNEMANN: *Biochem. Z.*, 14, 286 (1919).
(17) KIERMEIER: *Fet. u Seif.*, 48, 326 (1941)1.
(18) MEHLENBACHER: *Oil & Soap*, 19, 137 (1942).
(19) LEA: *J. Soc. Chem. Ind.*, 106 (1945).
(20) EBANCK y GOULD: *Oil & Soap*, 19, 205 (1942).
(21) LEA: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, B, 108, 175 (1931).
(22) LEA: *J. Chem. Soc. Ind.*, 53, 388 (1934).
(23) ISSOGLIO: *Ann. Chim. Applic.*, 6, 1 (1916).
(24) KOKATMUR y JELLING: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1432 (1941).
(25) LEA: *J. Soc. Chem. Ind.*, 65, 286 (1946).
(26) LIEBHAFSKY, CHAPMAN y MACFARLANE: *Oil & Soap*, 20, 240 (1943).
(26) LIEBHAFSKY y SHARKEY: *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 190 (1940).
(27) LIPS, CHAPMAN y MACFARLANE: *Oil & Soap*, 20, 240 (1943).
(28) LOWEN, ANDERSON y HARRISON: *Ind. Eng. Chem.*, 29, 151 (1937).
(29) PASCHKE y WHEELER: *Oil & Soap*, 21, 52 (1944).
(30) STANSBY: *Ind. Eng. Chem.*, A. F., 13, 627 (1941).
(31) WEELER: *Oil & Soap*, 9, 89 (1932).
(32) VOLZ y GORTNER: *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 24, 417 (1947).
(33) KING, ROSCHEN y IRWIN: *Oil & Soap*, 10, 105 (1933).
(34) FREYER: *Oil & Soap*, 13, 277 (1936).
(35) RIEMENSCHNEIDER, TURER y SPECHT: *Oil & Soap*, 10, 169 (1933).
(36) BLANK: *Oil & Soap*, 22, 101 (1945).
(37) MEHLENBACHER: *Oil & Soap*, 19, 137 (1942).
(38) FREYER: *Oil & Soap*, 12, 139 (1935).
(39) NAGY, BEADLE y KRAYBILL: *Oil & Soap*, 22, 123 (1945).
(40) «Report of the Committe on Analysis of Comercial Fats and Oils.». *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 25, 144 (1948).
(41) A. R. BALDWIN: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 25, 33 (1948).
(42) LUNDBERG, HOLMANN y BURR: *Oil & Soap*, 22, 196 (1945).

(43) SCHMALFUSS: *Fet. u Seif.*, 43, 213 (1936).
(44) STIRTON, TURER y RIEMENSCHNEIDER: *Oil & Soap*, 22, 81 (1945).
(45) LARSEN, THORPE y ARMFIELD: *Ind. Eng. Chem.*, 34, 183 (1942).
(46) GEORGE: *Trans. Faraday Soc.*, 42, 210 (1946).
(47) GEORGE: *Proc. Roy. Soc.*, 185, A 288, 309 y 337 (1946).
(48) WIELANDS: *Liebig. Ann.*, 445, 181 (1945).
(49) FARNER: *Trans. Faraday. Soc.*, 42, 288 (1946).
(50) FILER, MATTILL y LONGENECKER: *Oil & Soap*, 22, 196 (1945).
(51) TAUFEL: *Fet. u Seif.*, 48, 745 (1941).
(52) FARMER y SUTTON: *J. Chem. Soc.*, 119 (1943).
(53) GUNSTONE y HILDITCH: *J. Chem. Soc.*, 1022 (1946).
(54) BOLLAND y GEE: *Trans. Faraday. Soc.*, 42, 236 y 244 (1946).
(55) SWERN, KINGGLIT, SCANLAN y AULT: *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1132 (1945).
(56) FILER, MATTILL y LONGENECKER: *Oil & Soap*, 22, 196 (1945).
(57) POWERS, OVERHOLT y ELM: *Ind. Eng. Chem.*, 32, 378 (1940).
(58) BOLLAND y GEE: *Trans. Faraday. Soc.*, 42, 236 y 244 (1946).
(59) FISCHER, BIKFORD y DOLLEAR: *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 24, 379 (1947)
(60) TWIGG: *Proc. Roy. Soc.*, A, 188, 92 (1946).
(61) REIFF: *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2893 (1926).
(62) BRUNNER: *Helv. Chim. Acta.*, 10, 767 (1927).
(63) BOWEN y TIETZ: *J. Chem. Soc.*, 234 (1930).
(64) HOLMANN, LUNDBERG, LANER y BURR: *J. Am. Shem. Soc.*, 67, 1285 (1945).

86. ESTUDIOS SOBRE EL ENRANCIAMIENTO DEL ACEITE DE OLIVA.—II. ACCION CONJUNTA DE CAUSAS NATURALES Y PROOXIDANTES, por C. Gómez Herrera y J. M. R. de la Borbolla y Alcalá.

SUMMARY

The allied influence of several agents on the alteration by oxidation of olive oil was studied by the authours. Adequate devices have been used in order that any other influence different from that of the agents investigated may be eliminated.

The results obtained show: 1.° That air accelerates, to a great extent, the oxidation of the oil produced by luminous radiations. 2.° That some metals, such as zinc, tin and aluminum exert no influence on the oxidation produced by sunlight. 3.° That, in the dark, air has no action on the oil in the prescence of these metals.

Introducción

Una vez estudiados los efectos específicos del aire, del agua, de la luz y de los metales sobre el enranciamiento del aceite de oliva, se ha procedido a la investigación del efecto conjunto de estos factores, dos a dos, para tratar de precisar sobre los procesos oxidativos, causas del enranciamiento, y sobre la forma de evitar dichas alteraciones.

Parte experimental

Aparatos y técnicas

Para hacer el estudio de la acción conjunta de dos de los factores antes citados, se han dispuesto los artificios siguientes:

Acción conjunta del aire y de la luz.—Se ha estudiado de forma idéntica al caso de la acción específica de la luz, pero haciendo burbujear aire a través del aceite iluminado. Junto a la muestra se colocó otra en las mismas condiciones como referencia, pero sin que la atravesase el aire.

Acción conjunta del aire y de los metales.—Se han dispuesto una serie de matraces de tubulatura lateral, de igual capacidad y forma conteniendo el mismo peso de aceite en contacto con granalla y laminillas de los siguientes metales: estaño, cinc, mercurio, aluminio, plomo, níquel, hierro, cobre, bismuto y cadmio.

Los matraces estaban totalmente cubiertos por papel negro opaco, de tipo fotográfico. La circulación de aire se ha hecho a veces conectando los matra-

ces en serie, y a veces en paralelo mediante un tubo largo con una serie de tubuladuras laterales. En esta última disposición, a falta de aparatos de medida de precisión, se ha procurado igualar lo más posible la circulación de aire en los diversos matraces, mediante el ruido que produce el burbujeo de aire sobre el aceite.

Acción de la luz solar y de los metales.—Para estudiar estos efectos se han dejado durante un día al sol los matraces conteniendo el aceite con los metales. Luego se ha vuelto a mantener estos matraces en la oscuridad. Así se ha podido observar la acción de los metales después de haber intervenido la luz.

Acción simultánea de la luz blanca y de los metales.—Se han colocado una serie de frascos con tapones de corcho, conteniendo cantidades iguales de aceite en contacto con los metales siguientes: cobre, hierro, cadmio, bismuto, cinc, estaño, plomo, níquel, aluminio y mercurio, en la cámara utilizada en las experiencias sobre la acción específica de la luz.

El foco luminoso ha sido una lámpara Philips Argenta, opal, de 40 watios, situada a 14 cm. de distancia de los frascos. También se colocó un frasco conteniendo solamente aceite como referencia.

Resultados experimentales

Acción conjunta del aire y de la luz.—Los resultados obtenidos para el índice de peróxidos en muestras de aceite de oliva sometidas al mismo tiempo a la acción del aire y de la luz, son los siguientes:

Tiempo en días	Muestra aireada	Referencia
0	9	9
1	27	16
2	84	19
3	89	25
4	137	29
5	153	36
7	176	40

El estudio de los valores anteriores demuestra que la circulación de aire a través del aceite favorece mucho la formación de peróxidos.

Los valores de los ensayos de referencia confirman los resultados antes indicados sobre la influencia de las radiaciones empleadas.

Indicaremos, además, que el aceite aireado e iluminado presenta a veces una decoloración progresiva.

Acción de la luz solar y de los metales.—Los valores del índice de peróxido del aceite en contacto con metales, después de haber sido sometido a la acción de la luz solar son los siguientes:

METAL	Antes de iluminar	Dias después de la iluminación				
		1	4	11	19	26
bre	11	14	20	33	37	36
taño	10	38	33	42	36	27
smuto	12	33	40	85	106	148
quel	10	49	55	111	136	136
omo	9	27	37	52	18	19
rcurio	10	43	41	41	34	30
erro...	12	31	41	45	62	71
dmio	10	38	41	39	30	31
uminio...	9	38	34	43	29	35
nc	10	33	32	35	28	27

Los valores obtenidos demuestran que, como era de esperar, la luz produ una elevación importante en el índice de peróxidos de las muestras de acei en contacto con todos los metales estudiados.

Al conservarse luego en la oscuridad, el aceite en contacto con ciertos me es mantiene un valor medio casi constante del índice de peróxido.

METAL	Valor medio
Cinc	32
Mercurio	38
Cadmio	36
Aluminio	36
Estaño	36

En el caso del cobre, la elevación inicial del índice por la luz es pequeña, o luego éste va aumentando con cierta lentitud hasta mantenerse fijo en el smo valor medio de los casos anteriores.

En los casos del bismuto y del níquel se presenta elevación rápida, sin que lgue a estacionarse el valor del índice. El aceite en contacto con hierro pre nta también esta elevación, pero los índices son más pequeños.

En relación con las posibles reacciones entre el aceite y los metales, indi emos que en ciertos casos se presentan señales evidentes de reacción. Así aceite en contacto con cobre y con bismuto se pone de color verde con el mpo; mientras que el contacto con plomo pierde casi todo su color, y el metido a la acción del hierro toma coloración rojiza.

Todo esto demuestra, sin lugar a dudas, que ciertos metales forman pro dctos de reacción con el aceite.

Acción conjunta de la luz blanca y de los metales.—Los resultados obte os para el índice de peróxidos se detallan a continuación.

METAL	TIEMPO EN DIAS						
	0	3	5	11	17	21	35
Cobre	14	17	21	27	40	40	47
Cadmio	12	24	33	47	58	73	126
Hierro	14	20	30	48	51	56	101
Bismuto	14	23	38	47	44	90	—
Estaño	16	22	24	38	62	52	118
Cinc	12	20	24	—	54	61	109
Aluminio	16	25	33	38	65	61	—
Mercurio	15	26	27	42	65	—	107
Plomo	19	16	30	47	41	22	31
Níquel	16	26	25	32	53	41	74
Referencia	15	23	27	—	48	48	88

Estos resultados demuestran claramente la gran influencia de las radiaciones luminosas sobre la formación de peróxidos en el aceite.

La acción del metal parece quedar reducida a segundo término, salvo en aquellos casos, cobre, níquel, plomo, en que haya posibilidad de reaccionar con el aceite.

Acción conjunta del aire y de los metales.—Los resultados obtenidos para el índice de peróxido son los siguientes:

METAL	TIEMPO EN DIAS					
	0	1	3	6	16	20
Estaño	9	12	—	9	11	13
Cinc	9	—	11	8	—	12
Aluminio	9	11	11	9	11	11
Plomo	9	14	9	10	18	150
Níquel	9	10	10	11	11	14
Mercurio	9	10	—	9	11	12

	0	5	13	19
Hierro	9	13	15	15
Cobre	9	15	67	102
Cadmio	9	8	15	12
Bismuto	9	11	12	13

Estos resultados prueban que en las condiciones estudiadas el valor del lice de peróxidos permanece prácticamente constante en las muestras con , Sn, Zn, Al, Bi y Cd. En las que contiene plomo o cobre se presenta una bida grande en el índice, lo que puede deberse a reacción del metal con el éite, ya que en estos casos, éste se pone casi incoloro o verde respectiva- nte, mientras que en los demás metales sigue presentado su tono amarillo tural.

Discusión de los resultados

Según la discusión de la parte anterior, se había llegado a su- ner que la formación de peróxidos en el aceite de oliva podía r una reacción fotoquímica cuya velocidad dependía de la fase ís lenta del proceso. Esta fase, según se indicó, era la fijación l oxígeno molecular al enlace etilénico, cuya velocidad debe de- nder de la presión del oxígeno susceptible de reaccionar con el eite. Cuando se haga burbujear aire aumentará mucho la canti- d de oxígeno del sistema, con ella la velocidad de oxidación y, r consecuencia, la cantidad de peróxido.

Esta conclusión está de acuerdo con nuestros resultados expe- nentales de la acción conjunta del aire y de la luz.

Los resultados de la acción combinada de la luz blanca solar de los metales confirman también la gran influencia de la ener- a radiante sobre la formación de peróxidos en el aceite de oliva, incipio de los procesos de enranciamiento.

Respecto al comportamiento de los metales, una vez terminada la acción de la luz solar, podemos señalar que alguno de ellos no ercen prácticamente acción acelerante del enranciamiento, man- niéndose constantes los valores medios del índice de peróxido. sto sucede con el cinc, cadmio, mercurio, aluminio y estaño.

En otros casos, el metal favorece la acción iniciada por la luz mayor o menor escala, como sucede con el níquel, hierro y smuto.

Estos resultados apoyan la idea antes expuesta sobre el meca- smo de la oxidación, puesto que la acción inicial de la luz es del smo orden en todos los casos, y la subsiguiente reacción entre oxígeno y el enlace etilénico puede ser catalizada muy diver- mente por los distintos metales.

La acción conjunta del aire y de los metales confirma tam- én la hipótesis sustentada anteriormente, puesto que aquellos tales que no aumentan el índice de peróxido después de la ele-

vación debida a la luz (cinc, estaño, mercurio, aluminio y cadmio), tampoco ejercen ninguna acción que favorezca la oxidación cuando el aceite está cruzado por las burbujas de aire. Si el metal no cataliza la reacción, ni el oxígeno del aire es capaz de fijarse por sí mismo en el aceite, el efecto conjunto de ambos factores debe ser nulo, lo que está conforme con los resultados de la experiencia.

Los resultados obtenidos para el caso del plomo y del cobre son dudosos y necesitan un estudio más detallado, porque, según se ha indicado, existen reacciones entre el metal y el aceite, y además porque en la determinación del índice de peróxido pueden interferir los resultados de las medidas la formación de los ioduros de plomo y cuproso insolubles.

En resumen: los resultados de la acción combinada de dos de los factores que influyen sobre la oxidación del aceite de oliva están de acuerdo, en principio, con la explicación de que el proceso oxidativo precisa la acción de la luz para iniciarse y de que, una vez comenzada, se efectúa una reacción cuya velocidad depende de la cantidad de oxígeno presente y de la acción de ciertos metales que aceleran el proceso.

Resultados prácticos

En las condiciones experimentales se pueden citar como conclusiones de interés práctico las siguientes:

1.ª La acción del oxígeno del aire acelera mucho la oxidación del aceite de oliva provocada por las radiaciones luminosas.

2.ª Ciertos metales, como el cinc, estaño, mercurio y aluminio, no influyen sobre el proceso oxidativo iniciado por la luz.

3.ª El aceite en presencia de estos metales, en la oscuridad y sometido a la acción de las burbujas de aire, no sufre alteración desde el punto de vista oxidativo.

4.ª Las radiaciones luminosas ejercen influencia preponderante sobre la oxidación del aceite de oliva sometido a la acción de la luz blanca y en contacto con metales.

87. ESTUDIOS SOBRE EL ENRANCIAMIENTO DEL ACEITE DE OLIVA.—III. INFLUENCIA DE RADIACIONES LUMINOSAS DE DIVERSAS LONGITUDES DE ONDA, *por* J. M. R. DE LA BORBOLLA Y ALCALÁ Y C. GÓMEZ HERRERA.

SUMMARY

The authours have undertaken the study of the influence exerted by radiations of the different zones of the visible spectrum on olive oil. Coloured filters and other appropriate devices have been used in these experiments, both while working with oil at rest as with oil under a stream of oxygen.

The intensities of illumination and the radiant energy were measured with the aid of a photocell and a thermocell.

Results show that, for the same incident radiant energy, the red-yellow zone of the spectrum favours the oxidation of an oil under a stream of oxygen. Green, blue and violet radiations hardly influence this type of alteration of the oil.

INTRODUCCIÓN

El estudio bibliográfico demuestra que no puede establecerse, en general, de un modo concreto cuáles son las longitudes de onda de las radiaciones que ejercen mayor influencia sobre la alteración por enranciamiento de los diferentes tipos de materias grasas. Por lo tanto, se ha considerado de gran interés estudiar detalladamente la acción de las distintas zonas del espectro visible sobre el enranciamiento del aceite de oliva, para tratar de fijar cuáles son las mejores condiciones de iluminación desde el punto de vista de la conservación del aceite.

PARTE EXPERIMENTAL

APARATOS Y TÉCNICAS

Se ha efectuado un estudio preliminar utilizando soluciones de determinados colorantes, que dejan pasar selectivamente ciertas longitudes de onda, las cuales han sido medidas en un monocromátor.

Las sustancias empleadas en las soluciones filtros han sido: verde malaquita, violeta de genciana y dicromato potásico.

Estas soluciones se hicieron a una concentración tal que las intensidades luminosas, que dejan pasar espesores iguales de las mismas, son exactamente

iguales. La comprobación de estas intensidades se ha efectuado repetidas veces empleando un circuito fotoeléctrico, que tenía como aparato de medida un galvanómetro de espejo de gran sensibilidad.

Vasijas cilíndricas exactamente iguales, conteniendo la misma cantidad de aceite, cerradas por tapones de corcho y rodeadas por espesores iguales de las diversas soluciones de colorantes, estuvieron sometidas al mismo tiempo a la acción de un foco luminoso, que es el mismo con que se hacen las iluminaciones en el circuito fotoeléctrico. Todo el conjunto se colocó dentro de una cámara oscura de dimensiones adecuadas, para obtener el máximo efecto de la energía luminosa. Como comparación se colocó también dentro de la cámara una vasija exactamente igual a las sometidas a la luz, dispuesta en las mismas condiciones, pero envuelta totalmente la pared exterior del artificio en papel negro opaco.

Esta disposición experimental presenta ciertos inconvenientes, puesto que no está el aceite sometido a agitación, por lo que la acción de la luz debe limitarse a la superficie del mismo. Sin embargo, como ya se indicó anteriormente, en un estudio comparativo, su efecto no debe ser grande, puesto que influye igualmente en todas las muestras. Por otra parte, las soluciones que sirven de filtros para la luz pueden sufrir ciertas alteraciones por acción de radiaciones luminosas y térmicas. A pesar de todo, el método indicado permite establecer la idea de conjunto sobre la acción de la longitud de onda, que es lo que se pretende en este estudio preliminar.

Para comprobar si es grande la influencia de la falta de agitación se han dispuesto experiencias en una vasija rectangular de caras paralelas, iluminando lateralmente. Se han valorado los peróxidos del aceite situado en las proximidades de la luz y del que se encuentra en la zona más alejada de aquélla, separadas ambas por 12 cm. Los resultados de las valoraciones al cabo de diferentes tiempos de iluminación han sido:

Zona inmediata a la luz	3,4	6,8	14,9
Zona alejada de la luz	4,2	7,2	14,7

Estos valores demuestran claramente la homogeneidad del aceite desde el punto de vista de su contenido en peróxido.

Asimismo se ha efectuado un estudio preliminar sobre la influencia de la acción conjunta del aire y de la luz, de forma idéntica al caso anterior, pero haciendo burbujear aire a través del aceite iluminado por las radiaciones de las diversas longitudes de onda. Junto a cada muestra aireada se colocó otra en las mismas condiciones, pero sin que la atraviese el aire, para que sirviese como referencia. Las consideraciones anteriores sobre los filtros deben hacerse extensivas a estas nuevas experiencias.

Un estudio más perfecto se ha efectuado utilizando una pequeña cámara oscura, que tenía en una de sus paredes un diafragma detrás del cual, y cerrándolo totalmente, se ha colocado, en una serie de vasijas de caras planas, el filtro que deja pasar selectivamente una determinada zona del espectro.

El aceite se colocó en la última vasija de la serie, con lo que se aseguraba su iluminación exclusiva por la correspondiente zona espectral. La com-

sición de los filtros utilizados, tomada de la bibliografía correspondiente, sido:

Para la luz roja, de longitud de onda media 6.659 Å, se disuelve un gramo anaranjado de beta-naftol en 500 cc. de agua destilada.

Para la luz amarilla, de 5.750-5.800 Å, se disuelven 15 grs. de dicromato tásico, 3,5 grs. de sulfato de cobre y 1 c. c. de ácido sulfúrico en 300 c. c. de ua. destilada.

Para la luz verde, de 5.460 Å, 0,4 grs. de ácido pícrico, 3,5 grs. de sulfato cobre y 15 grs. de nitrato de dídimio en 300 c. c. de agua destilada.

Luz azul, de 4,360 Å, se disuelve 1 gr. de sulfato de cobre y 75 c. c. de monfaco en 225 c. c. de agua destilada.

Luz violeta: se disuelve 0,1 gr. de violeta de metilo en 1.000 c. c. de agua stilada.

Las longitudes de onda transmitidas se han comprobado mediante un mo-cromátor y un espectroscopio.

La energía radiante del foco luminoso se ha regulado de tal forma que intensidad que penetra en la cámara oscura e incide sobre el aceite sea mpre la misma para todos los filtros utilizados.

Esta intensidad se ha determinado mediante un circuito termoeléctrico, ilizándose una termopila para recoger la energía radiante.

Para eliminar la influencia de las radiaciones térmicas infrarrojas, se ha locado entre el foco luminoso y los filtros un recipiente de caras paralelas no de agua destilada. De esta forma se evita también la probable altera-ón de los filtros, debida a la elevación de temperatura de los mismos.

Una nueva serie de experiencias se ha efectuado haciendo pasar a través l aceite situado en la última vasija de caras paralelas una corriente de oxí-eno puro, regulada mediante los artificios adecuados. De esta forma se puede bservar la influencia conjunta del oxígeno y de las distintas zonas del es-ctro.

Resultados experimentales

En los ensayos preliminares se han obtenido las siguientes variaciones con tiempo del índice de peróxidos del aceite de oliva sometido a la acción de s radiaciones de los colores que se indican:

Aceite III refinado

Tiempo días	Aceite sin iluminar	Filtro naranja	Filtro verde	Filtro azul	Filtro violeta
0	4	4	4	4	4
1	6	11	12	13	12
2	10	20	13	15	13
4	12	21	20	14	17
5	8	21	17	23	23
6	8	22	28	21	20
7	8	22	22	24	25
8	9	27	26	29	20
9	10	37	44	39	28
11	10	44	47	36	33
12	10	101	—	81	97
13	10	121	158	106	136

Como ya se ha indicado, la intensidad luminosa que incide sobre cada muestra de aceite es exactamente la misma, según las medidas fotoeléctricas.

El estudio de estos resultados demuestra, de acuerdo con lo encontrado en las experiencias anteriores sobre la influencia del aire, que fuera del contacto de la luz el índice de peróxido permanece constante prácticamente, a pesar de la elevación de temperatura que se produce en la cámara de las experiencias.

El efecto de las distintas radiaciones es prácticamente de igual tipo en todas ellas; una elevación inicial, un período de fluctuaciones alrededor de valores medios del mismo orden, índice igual a unas 20 a 30 unidades y una elevación mayor al final.

Los resultados obtenidos para el índice de peróxido en muestras de aceite de oliva sometidas a la acción conjunta del aire y de luces de distinta longitud de onda son:

Tiempo días	FILTRO NARANJA		FILTRO VERDE	
	Con aire	Sin aire	Con aire	Sin aire
0	9	9	9	9
1	42	13	29	16
2	87	15	90	20
3	126	25	112	28
4	—	—	141	34
5	161	36	—	—
7	280	51	165	45

Tiempo días	FILTRO AZUL		FILTRO VIOLETA	
	Con aire	Sin aire	Con aire	Sin aire
0	9	9	9	9
1	80	15	27	16
2	85	21	84	19
3	154	31	89	25
4	181	34	137	39
5	172	41	153	36
7	342	56	178	40

El estudio de los valores anteriores demuestra que la circulación de aire a través del aceite favorece muchísimo la formación de peróxidos.

Los valores de los ensayos de referencia confirman los resultados antes indicados sobre la influencia de la longitud de onda de las radiaciones empleadas.

Indicaremos además que el aceite aireado e iluminado presenta una decoloración progresiva.

Los resultados obtenidos para el índice de peróxidos utilizando el artificio más perfeccionado y haciendo que la energía que llegue al aceite sea siempre la misma, son para dos tipos de aceite diferentes, los que se indican a continuación :

Aceite I refinado

Tiempo de iluminación : 18 horas.

Sin iluminar ..... $i = 12$
Con luz azul ..... $i = 12$
Con luz amarilla ..... $i = 12$

Tiempo de iluminación : 96 horas.

Sin iluminar ..... $i = 12$
Con luz roja ..... $i = 12$
Con luz amarilla ..... $i = 15$
Con luz verde ..... $i = 13$
Con luz azul ..... $i = 13$

Aceite II sin refinar

Tiempo de iluminación : 96 horas.

Sin iluminar ..... $i = 9$
Con luz roja ..... $i = 9$
Con luz verde ..... $i = 8$
Con luz azul ..... $i = 9$

El estudio de estos resultados indica que, al eliminar las radiaciones infrarrojas térmicas mediante la capa de agua destilada, el índice de peróxidos se mantiene prácticamente constante durante un período de orden de las 100 horas. Esto sucede para iluminaciones con cualquiera de las zonas espectrales.

En las experiencias de circulación de oxígeno e iluminación simultáneas se han determinado los siguientes valores para el índice de peróxidos:

Aceite I refinado

Duración del tratamiento: 6 horas.

Sin iluminar	$i = 12$
Con luz roja	$i = 14$
Con luz amarilla	$i = 11$
Con luz verde	$i = 15$
Con luz azul	$i = 12$

Aceite II sin refinar

Duración del tratamiento: 66 horas.

Sin iluminar	$i = 9$
Con luz roja	$i = 44$
Con luz amarilla	$i = 60$
Con luz verde	$i = 13$
Con luz azul	$i = 15$

Duración del tratamiento: 168 horas.

Sin iluminar	$i = 9$
Con luz roja	$i = 80$
Con luz amarilla	$i = 133$
Con luz verde	$i = 13$
Con luz azul	$i = 19$

Estos resultados demuestran que, a igualdad de la energía radiante que incide sobre el aceite, la acción mayor es la que se debe a la zona rojo-amarilla del espectro, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos para otros tipos de aceites por Glimm y Seeger (6) y por Greenbank y Holm (7).

Discusión de los resultados

El estudio comparativo de los resultados obtenidos con las diversas calidades de aceite pone de manifiesto la importancia que tienen las características del citado producto graso sobre la facilidad con que se oxidan bajo la acción de las radiaciones lumino-

sas. Así, puede observarse que el aceite III inicia el aumento en la cantidad de peróxidos al comenzar la iluminación, mientras que en los otros aceites estudiados hace falta una acción larga y conjunta del oxígeno y de ciertas radiaciones para que dicho aumento tenga lugar.

Los valores obtenidos para el aceite III son casi del mismo orden para todas las clases de radiaciones, pero estos resultados no son comparables con los de otros aceites, ya que en este caso, además de sus características y origen distintos, se han igualado las iluminaciones utilizando el circuito fotoeléctrico como aparato de medida, mientras que con los otros aceites y filtros lo que se ha mantenido constante es la energía radiante empleando como aparato de medida el circuito termoeléctrico y la termopila.

Los valores obtenidos con el artificio perfeccionado y con el filtro de agua destilada demuestran que la influencia de las radiaciones de la zona rojo-amarilla del espectro es de un orden muy superior a la de las restantes regiones espectrales, a igualdad de la energía radiante que incide sobre el aceite.

Esta acción preferente debe tener su origen en la presencia en los aceites de materias colorantes naturales que pasen a una forma excitada bajo la acción de las citadas radiaciones. Estas moléculas, excitadas con alto contenido energético, acelerarán grandemente la formación de peróxidos, cediendo el oxígeno que hayan fijado, o bien mediante acciones catalíticas.

Para ver si hay oxidación debida exclusivamente a la luz se han dispuesto experiencias iluminando aceite de oliva en el vacío.

Se han sometido matraces cónicos conteniendo el aceite a la acción de una bomba de difusión de mercurio, comprobándose el alto grado de vacío mediante descargas de alta frecuencia.

Una vez terminado este tratamiento, se han iluminado con un haz cilíndrico de luz blanca de una lámpara opal de 40 watios, colocada a 10 cm. debajo del matraz. La iluminación ha durado 792 horas.

Los valores obtenidos para el índice de peróxidos han sido:

Antes del tratamiento ..... $i = 9$

Después del tratamiento ..... $i = 78$

Este resultado parece demostrar la oxidación del aceite, producida exclusivamente por la acción de la energía radiante.

Resultados prácticos

En las condiciones experimentales se pueden citar como conclusiones de interés práctico las siguientes:

1.ª A igualdad de energía radiante incidente sobre el aceite, la luz roja, y sobre todo la amarilla, favorece mucho la oxidación del aceite de oliva por el oxígeno y la formación de peróxidos.

2.ª Las luces verde, azul y violeta apenas influyen en este tipo de alteración del aceite.

Queremos hacer constar nuestro agradecimiento al Catedrático de la Universidad de Sevilla D. Luis Brú, que amablemente cedió el material y locales del Laboratorio de Física, en donde se han efectuado gran parte de estos trabajos.

Patronato "Juan de la Cierva".
Instituto Especial de la Grasa y sus Derivados.
Sección de Química. Sevilla.

METILPOLISILOXANOS POR SINTESIS DIRECTA. — I. OBTENCION DE METILCLOROSILANOS, *por* J. L. Infiesta y M. A. Achón.

SUMMARY

With the idea in mind of obtaning mixtures of methyl chlorosilane compounds capable of giving hydrophobic surfaces, the authours have studied the direct reaction between methyl chloride and metallic silicon. If silicon alone is used, the reaction hardly takes place at temperatures of 350° C, when products showing a high chlorine content are obtained. If copper is used as a catalytic agent the reaction begins at 250° C. The percentages of copper used vary between 5 % and 28 %. The different types of products obtained depend on the different experimental conditions. The working technique employed is described, and rules, enabling the worker to carry out the reaction in the desired direction, are given. The preparation of porous silicon-copper masses is also described. The authours have in the bibliography examined by them, but the methods of preparation of same was lacking in these references.

Parte teórica

Los compuestos organosilícicos se han venido preparando exclusivamente hasta época reciente por métodos de sustitución. Para ello, un haluro de silicio o un ester se emplea como punto de partida, los átomos del halógeno o los grupos esteres se reemplazan sucesivamente reaccionando con un compuesto órganometálico. Desde 1863 a 1880, Friedel y Crafts (1), y más tarde Ladenburg, emplearon cinc dimetil y cinc dietilo para preparar los correspondientes alkilos de silicio, así como muchos de los productos intermedios. En la sustitución de grupos aromáticos encontró Ladenburg (2) que los aril compuestos de mercurio eran más eficaces que los de cinc.

Una variante del método fué descrita en 1884 por Pape, quien usó una mezcla de tetracloruro de silicio y yoduro de propilo con cinc metálico, en vez de preparar separadamente el cinc propilo.

La reacción de Wurtz también se empleó, siendo Pape, en 1884, el primero que lo hizo. Kipping y Lloyd, en 1901 (3), prepararon por este camino el tetraetil silicio. Los inconvenientes de

(1) Friedel y Crafts: *Ann.*, 136, 203 (1865); 127, 31 (1863).
(2) Ladenburg: *Ber.*, 6, 379 (1873).
(3) Kipping y Lloyd: *J. Chem. Soc.*, 79, 456 (1901).

la reacción de Wurtz son varios. Schumb y Saffer (4) mostraron que en ciertos casos es mucho más conveniente dividir la reacción en dos fases, con lo cual se consigue un control mejor.

A principios del siglo actual, Kipping aplicó la reacción de Grignard para la preparación de derivados orgánicos de tetracloruro de silicio. Las mejoras del método realizadas por Kipping y sus colaboradores hicieron que el procedimiento de Grignard fuese más adecuado que cualquier otro para preparar una gran variedad de compuestos organosilícicos.

Kipping empezó preparando compuestos asimétricos de silicio tetra-sustituídos para estudiar su rotación óptica. La gran tarea realizada por Kipping y sus colaboradores, y reflejada en más de cincuenta publicaciones (casi todas ellas en *J. Chem. Soc.* desde 1901 a 1944), no condujo entonces a ninguna aplicación práctica de los productos obtenidos.

Entre los procedimientos últimamente propuestos para la obtención de compuestos organosilícicos figuran la absorción de hidrocarburos no saturados o de monóxido de carbono por tetracloruro de silicio a elevada presión y en presencia de catalizadores (5).

La acción del reactivo de Grignard sobre el etil silicato ha sido descrita en publicaciones rusas (6).

En el *J. Am. Chem. Soc.* aparece, en 1945, un trabajo debido a Rochow (7), en el que se habla por primera vez de un método mucho más sencillo que los existentes para la obtención de compuestos organosilícicos. Es posible sintetizar alkil- y aril-haluros de silicio cuando se obliga a reaccionar hidrocarburos halogenados con silicio en presencia o ausencia de catalizadores metálicos. Las indicaciones dadas por Rochow en el trabajo citado tienen un carácter muy general; en el caso más interesante, es decir, con catalizador, no fija rendimientos, proporciones de catalizador ni describe la técnica de trabajo empleada, lo cual hace difícilmente reproducibles los resultados conseguidos por él.

Por otra parte, el mismo Rochow, en un trabajo (8) publicado en la misma revista unos meses más tarde, dice que «sólo se produce a 375° y durante 20 horas una cantidad muy pequeña, pero

(4) SCHUMB y SAFFER: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 93 (1941).
(5) Patente rusa 44934. II Shtetter.
(6) ANDRIANOV y GRIBANOVA: *J. Gen. Chem.*, 8, 552 (1938).—ANDRIANOV y KAMENSKAYA: *J. Gen. Chem.*, 8, 969 (1938).
(7) E. G. ROCHOW: *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 936 (1945)
(8) HURD y ROCHOW: *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1057 (1945).

demostrable, de metilclorosilanos». En el primer trabajo había dicho que se obtenían 1,31 grs. por hora, pasando en el mismo tiempo 2,3 grs. de $ClCH_3$ sobre 100 grs. de Si y a 280°.

Planteado el problema de la obtención de alkilhalosilanos en estos términos, nos propusimos hacer un estudio a fondo de la reacción propuesta por Rochow. Empezamos por estudiar la reacción en el caso más sencillo, sin catalizadores.

La técnica empleada en las primeras experiencias fué sencilla: después de triturar y tamizar el Si comercial (el empleado por nosotros en todos los casos tenía una pureza de 97 %), se coloca en un tubo de vidrio Jena o Phyrex, que se introduce en un horno vertical para reducir en lo posible las falsas vías. Como nos interesan metilsilanos, el alkilhaluro que empleamos es $ClCH_3$. Antes de llegar al horno se le hace pasar por una torre con cal sodada y otra con cloruro cálcico para purificarlo. El gasto de la corriente gaseosa se mide por un venturímetro o magistral previamente tarado.

A la salida del horno pasan los gases resultantes a un refrigerante enfriado con agua del grifo. En los primeros experimentos dimos poca importancia al problema de la refrigeración, ya que por tener los productos buscados puntos de ebullición comprendidos entre 50 y 70°, bastaría el agua fría para su condensación. En los primeros intentos no se obtuvo nada con el tamaño de grano empleado, a pesar de ser bastante reducido. El intervalo de temperatura fué 280-350°, y el gasto de gas, unos 3 a 5 grs. por hora de cloruro de metilo. A 360° y 10-12 grs./hora de $ClCH_3$ se obtienen indicios.

Disminuímos el tamaño del silicio, pasándolo casi a polvo impalpable (pasa todo por un tamiz de seda de 225 mallas en 36 mm^2). Como el cloruro de metilo que no reacciona, diluirá a los productos que se obtengan, dificultando su condensación, pusimos a la salida del refrigerante de agua uno con acetona y nieve carbónica. El $ClCH_3$ que se condensa se destila posteriormente sumergiendo el tubo donde está recogido, en agua helada. En estas condiciones, pasando 5 a 7 grs. de cloruro de metilo durante cinco horas y a una temperatura de 280-290°, no se recogieron más que indicios en los dos colectores (en el primero están los productos condensados por el refrigerante de agua y en el segundo los condensados por la acetona con nieve carbónica).

Aumentamos el tiempo de reacción para tratar de obtener mayor cantidad. En diez horas de reacción, o sea, el doble de la vez

anterior, se obtuvo igualmente sólo indicios. Esta vez hemos destilado el cloruro de metilo a —20°, para evitar que al hervir demasiado de prisa sean arrastrados los pocos halosilanos que pudiera haber.

Aumentamos temperatura y cantidad de gas con 9-11 grs. por hora de cloruro de metilo y 340-350° como temperatura; se recogen, al cabo de nueve horas y media de reacción, de 2 a 3 grs. de mezcla de halosilanos en el segundo colector y 0,1 grs. aproximadamente en el primero. El contenido en cloro de la porción mayor resulta ser de un 63,7 %, que corresponde a un valor comprendido entre el del dimetil diclorosilano y el del metil triclorosilano.

En posteriores experiencias hemos obtenido resultados análogos en cuanto a cantidad obtenida, aumentando la temperatura a 370-380°. En estas temperaturas se ha observado un producto marrón en el refrigerante; creímos pudiera ser Cl_3Fe procedente del hierro que contiene el silicio comercial; además, con agua, daba olor a clorhídrico. No nos dió reacción de ión férrico y sí de aluminio, explicándose perfectamente por existir algo de aluminio en el silicio comercial.

No insistimos, dados los escasos resultados positivos conseguidos, en tratar de conseguir los metilhalosilanos por la reacción directa, sin catalizador.

Conviene señalar que en estas reacciones por vía directa no se obtiene un solo producto. En condiciones favorables, el principal es el dimetildiclorosilano $(CH_3)_2SiCl_2$. Se obtienen también cantidades menores de CH_3SiCl_3 y $(CH_3)_3SiCl$ y algo de $SiCl_4$, $Si(CH_3)_4$ y aun CH_3SiHCl_2 y $HSiCl_3$ (silicio cloroformo). De estos dos últimos cuerpos, tanto más cantidad cuanto más elevada es la temperatura. La reacción principal puede ser representada por

$$2CH_3Cl + Si \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 .$$

Para explicar la formación de los otros productos podemos escribir:

$$3CH_3Cl + Si \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3SiCl_3 + 2(CH_3) .$$

Estos radicales libres se puede pirolizar de manera ya conocida (9):

$$2(CH_3) \rightarrow C_2H_4 + H_2$$
$$C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C$$

(9) WARING: *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1142 (1940).

Este carbono se deposita, como hemos podido comprobar nosotros, sobre el silicio que queda sin reaccionar y sobre el cobre, actuando como un catalizador negativo, ya que disminuye gradualmente la reaccionabilidad del silicio y la actuación del cobre al irlos recubriendo e impedir se pongan en contacto con el cloruro de metilo.

Son posibles todavía otras reacciones:

$$3CH_3Cl + Si \rightarrow (CH_3)_3SiCl + Cl_2 ;$$

y este cloruro puede dar lugar al tetracloruro de silicio:

$$2Cl_2 + Si \rightarrow Cl_4Si ;$$

y también es posible:

$$4ClCH_3 + Si \rightarrow Cl_4Si + (CH_3)_4 .$$

No siempre se producen todos los productos posibles, sino aquellos cuya formación está favorecida por las condiciones empleadas. El factor más importante a tener en cuenta es la temperatura. Nosotros hemos empleado cobre como catalizador, y la cantidad presente de éste parece tener una importancia más secundaria. El cobre lo obtenemos a partir del cloruro cuproso reduciéndolo con silicio, con objeto de que sea cobre recién reducido. En la práctica se hace de la siguiente manera: en el tubo de catálisis se pone el silicio que ha de dar lugar a los halosilanos, más otra porción para reducir al cloruro cuproso que dejará la cantidad de cobre deseada. Se calienta a 265-300°, iniciándose en seguida la reacción, que es muy exotérmica. Se produce tetracloruro de silicio, y para arrastrarlo se pasa corriente de nitrógeno. Una vez reducido el cloruro cuproso se empieza a pasar el cloruro de metilo, comenzando, por lo tanto, la reacción. La característica esencial de ella es su gran exotermicidad, que exige un control constante de la temperatura. Es imprescindible poner el termómetro o par termoeléctrico en el interior de la masa reaccionante para poder controlar de una manera real la marcha de la operación.

Con el cobre como catalizador, la temperatura a que se inicia la reacción está comprendida entre 250 a 260°. En los casos estudiados comenzaba antes cuanto mayor era el contenido en cobre

del silicio. A temperaturas del orden de los 300°, el principal producto que se produce es el dimetil diclorosilano $(CH_3)_2SiCl_2$, a juzgar por el contenido en cloro de las mezclas obtenidas. A temperatura más altas, predomina ya el metiltriclorosilano CH_3SiCl_3.

Como ya hemos dicho, la reacción entre la masa de silicio y el cloruro de metilo es muy exotérmica, y a menos que se disipe en seguida el calor de reacción, la temperatura sube de una manera rápida. El resultado inmediato de un aumento incontrolado de la temperatura es una mayor proporción de los tri- y tetra-haluros, así como del silicio cloroformo $HSiCl_3$ y otros cuerpos cuya formación está favorecida por la pirogenación. Al mismo tiempo se deposita el carbón sobre la masa de silicio. Sin embargo, a causa de la conductividad muy baja del polvo de silicio y de la relativamente baja capacidad calorífica de los productos de reacción gaseosos, la disipación del calor de reacción del interior de una masa de silicio, a una velocidad suficiente para controlar la temperatura de reacción, es extremadamente difícil.

Esta característica de la reacción hace que los resultados no sean frecuentemente muy reproducibles. En alguna experiencia, las cantidades medias de productos obtenidos durante la marcha de la reacción, en tiempos y condiciones muy análogas, no guardan un riguroso hábito. Lo atribuímos a variaciones de temperatura. Algo parecido pasa con respecto al contenido en cloro de las mezclas resultantes. En general, a medida que transcurre la reacción y permaneciendo constantes las diversas variables que intervienen, el porcentaje de cloro aumenta. Cuando hay alguna desviación de esta tendencia a subir, no cabe achacarla más que a la temperatura.

La exotermicidad de la reacción disminuye ya de un modo visible cuando va transcurrido de un 60 a un 75 % del tiempo total.

El modelo especial de honor usado por nosotros nos permite seguir la marcha de la reacción por poderse abrir en dos mitades y ver el tubo de catálisis sin necesidad de desconectarlo de la entrada de cloruro de metilo y salida de los productos de reacción. Antes de iniciarse la reducción del cloruro cuproso, el color de la masa es el del silicio con parte de blanco debido a la sal cuprosa. Al final de la reducción se ve el color rojo vivo del cobre mezclado con el silicio. Se nota también el fin de la reducción por el cese de la exotermicidad. Una vez principiado a pasar cloruro de metilo, puede verse la marcha de la pirogenación. La

fig. 1 nos da una idea de ella. En la parte superior es donde habrá más pirólisis, por llegar allí más calientes los gases; por lo tanto, se pondrá esta pirólisis de manifiesto en seguida. A medida que transcurre la reacción se nota cómo también ha habido pirólisis en las partes central e inferior. Al final hay siempre más carbono depositado en la parte superior que en la media, y más en ésta que en la inferior.

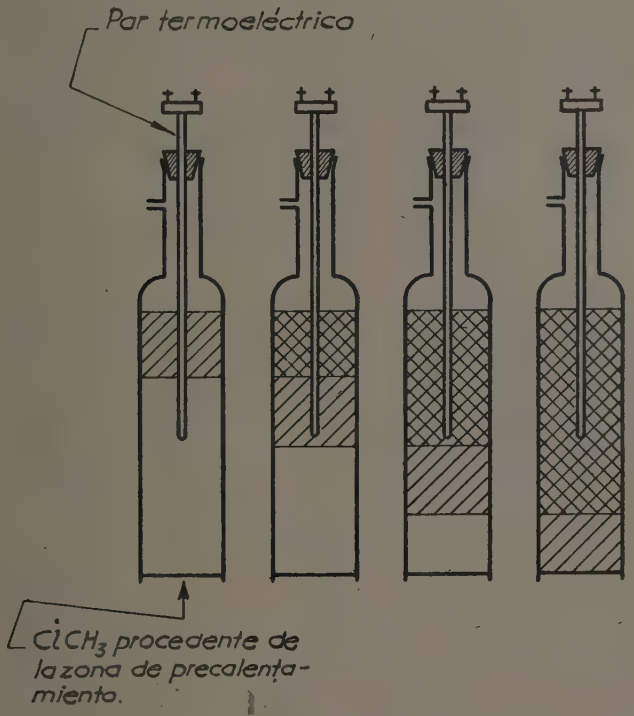


Figura 1

Se ve también al iniciarse la reacción, y en la parte del cuello del tubo de catálisis, es decir, encima ya del límite superior de la masa reaccionante, unas manchas rojizas, color cobre, que luego se ennegrecen. Esto es una comprobación de las hipótesis de Rochow sobre el mecanismo de la reacción. Las manchas de cobre son debidas a la descomposición de los cobre-metilo que se forman. La vida de estos compuestos es pequeñísima, descomponiéndose en cobre metálico y en radicales metilo libres. El

color rojizo es debido al cobre; posteriormente se ennegrece por el carbono que dejan esos radicales metilo al pirogenarse. En los primeros momentos, aunque también se pirogenan, no es bastante la cantidad de carbono para enmascarar al cobre. Hay, pues, un transporte de cobre desde las partes inferiores hacia las superiornes, y hasta incluso una pequeña parte sale de la masa reaccionante.

Nos interesaba la obtención de mezclas de clorosilanos ricas en el dimetil diclorosilano para su empleo en la producción de películas repelentes al agua. Como es sabido, el mono- y tri-clorometilsilano poseen también la propiedad de comunicar carácter hidrófobo a los materiales por ellos tratados, pero en menor proporción.

Como se deduce de los análisis del contenido en cloro, hemos logrado nuestro propósito. El principal componente de la mayoría de las mezclas es el dimetildiclorosilano, y luego el metiltriclorosilano.

A la vista de los valores empíricos de las energías de los enlaces Si—C (57,6 kcal/mol) y Si—Cl (85,8 kcal/mol) (10), parece lógico que predominase el triclorometilsilano. Pero es que, aparte de las limitaciones que ellos llevan ya de por sí, ya que representan el calor de disociación de una molécula en átomos dividida por el número de enlaces, la configuración simétrica del $Cl_2Si(CH_3)_2$ le confiere una gran estabilidad. Se han estudiado desde un punto de vista matemático las reacciones que tienen lugar en la obtención de metil clorosilanos por el procedimiento de Grignard (11). La teoría marcha de acuerdo con los datos experimentales solamente cuando a la reactividad del simétrico R_2SiX_2 se le asigna un valor mucho más bajo que a la del asimétrico $RSiCl_3$. Cuando dispongamos de datos sobre los calores de combustión de estos compuestos podremos comprobar plenamente lo dicho.

Ya hemos dicho que la temperatura a que se inician las reacciones es del orden de los 250-260°. Sin embargo, no se obtienen a esas temperaturas más que muy pequeñas cantidades. El límite inferior práctico de temperaturas podemos fijarlo en unos 275-285°. A un aumento de la temperatura corresponde un aumento en la velocidad de reacción y en el porcenteje de cloro del producto obtenido. Como límites superiores, 370-390°. En este último inter-

(10) PAULING: «The Nature of Chemical Bound», pág. 52.
(11) FNOSS: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2406 (1943).

ralo ya se produce bastante cantidad de silicio cloroformo. La velocidad de paso del cloruro de metilo ha sido en general elevada. Ello por dos razones: la primera porque, según se deduce de la hipótesis de Rochow, se disminuye así la pirogenación, y en segundo lugar, la recuperación del cloruro de metilo sobrante es un problema sencillo desde el punto de vista industrial, dado su bajo punto de ebullición.

El término medio ha sido unos 20 grs. por hora de cloruro de metilo para cargas del orden de 300 grs. de silirio.

El tamaño del grano de silicio empleado en las primeras experiencias, usando catalizador, fué algo más fino del utilizado en las últimas. Evidentemente, como reacción heterogénea sólido-gas, que es la estudiada por nosotros, viene favorecida por la disminución del tamaño del grano. Sin embargo, al crecer la velocidad de reacción crecerá también el calor desprendido, y ya hemos hablado de los inconvenientes que ello acarrea.

El contenido en cobre de los ensayos realizados oscila entre y 28 %. A la vista de los resultados experimentales se deducen varias conclusiones. En primer lugar, la temperatura a que comienza la reacción es tanto menor cuanto mayor es el contenido en cobre; es lógico, porque la acción del catalizador ya sabemos que disminuye notablemente la temperatura a que se verifica la reacción.

Veamos algo sobre la influencia del contenido en catalizador. Consideremos tres casos: 5 %, 10 % y 28 %. Los tres a igual temperatura (300-320°) con un porcentaje del 5 %, el contenido en cloro de los productos obtenidos experimenta una subida más rápida (52,2-73 % Cl) que en los dos restantes casos, pasando en seguida a valores que indican compuestos muy halogenados. Tampoco nos puede extrañar este comportamiento. En el caso de máximo contenido en cobre, el porcentaje de cloro (53,2-62,7 %) varía entre límites un poco más amplios que en el caso intermedio.

En el caso de un 10 % de cobre, el contenido inicial es 53 % de cloro, y después de 94 horas de reacción, 56,5 %. Suspendemos entonces la reacción aunque se hubiese podido continuar. En los dos primeros casos se consideró que se había agotado la reacción. En el ejemplo con 28 % Cu duró la reacción 99 horas.

Así, pues, parece que un contenido en cobre intermedio hace más *suave* las reacciones. Por eso, la media de producto es mejor y mayor la duración de la reacción.

Finalmente, hemos intentado, con pleno éxito, la preparación de aglomerados porosos de silicio-cobre, a los cuales se hace alguna vez referencia en la literatura científica, pero que por estar protegidos por patentes no se da ningún detalle sobre su obtención. Nosotros creemos ser los primeros que describimos minuciosamente la preparación de estas masas porosas, cuyas ventajas son evidentes. En primer lugar, eliminan todos los inconvenientes del cloruro cuproso, que exige se prepare momentos antes de ser usado. La distribución del catalizador se puede realizar de una manera más homogénea. El contacto silicio-cobre es muy íntimo por efecto de la presión y del posterior tratamiento térmico. Los resultados experimentales que hemos obtenido con estos aglomerados y que de momento no damos, ponen de manifiesto las ventajas de emplearlos.

Parte experimental

Técnica operatoria

Aparato.—Se nos planteó el problema de crear una técnica de trabajo adecuada para la obtención de los metilclorosilanos, por no haber nada descrito sobre esto. Después de algunos ensayos y pruebas, hemos adoptado el aparato representado en la fig. 2.

El paso de cloruro de metilo, procedente de una botella comercial, se regula por la llave 1; el frasco 2, de gran volumen, es un amortiguador de las variaciones que se puedan producir en la llegada del cloruro de metilo. El dispositivo 3 es una sencilla válvula de seguridad. Las torres 4 van llenas de cloruro cálcico anhidro para desecar el cloruro de metilo. La llave 5 sirve para ajustar el paso de gas por el venturímetro a la velocidad deseada; 6 es un capilar intercambiable. El venturímetro lleva un dispositivo manométrico avisador, de seguridad, 7 y 8, ideado por nosotros. Su funcionamiento es el siguiente: una vez ajustado el paso de gas por medio de la llave 5 a la velocidad deseada, se cierra la llave (sin número en la figura). El líquido contenido en 7 nos marca la presión que ha de vencer el cloruro de metilo a través del resto del aparato. En 8 hay mercurio, y en el vidrio van soldadas tres puntas de nicrom de la manera representada en el dibujo. Si ahora se produce en el aparato una rotura, por ejemplo, o bien una obstrucción, el líquido que va en 7 acusará la nueva diferencia de presión que se reflejará en el mercurio de 8. Se establece así un contacto, distinto según sea presión o depresión, entre los hilos que concurren a 8. Estos hilos forman parte de un dispositivo formado por un zumbador y dos luces, verde y roja, que al encenderse una u otra nos indican si se trata de una depresión o una obstrucción.

El líquido que hemos usado nosotros para el venturímetro y para el dispositivo de seguridad es el ftalato de dibutilo. Tiene la ventaja sobre el mer-

curio de una densidad mucho menor. Además, a la temperatura ordinaria tiene una tensión de vapor cien veces menor que la del mercurio.

El tubo de catálisis es de vidrio Jena o Pyrex; su diámetro es 55 mm., y está dividido en dos partes; la inferior se usa como precalentador y va rellena de silicio de grano grueso; los granos son algo mayores que un guisante; en la parte superior va la mezcla reaccionante, que ocupa una longitud del orden de los 20 cm. La zona de precalentamiento tiene análoga longitud, y la razón de emplear silicio como relleno es por haber visto que prácticamente no reacciona el cloruro de metilo con él.

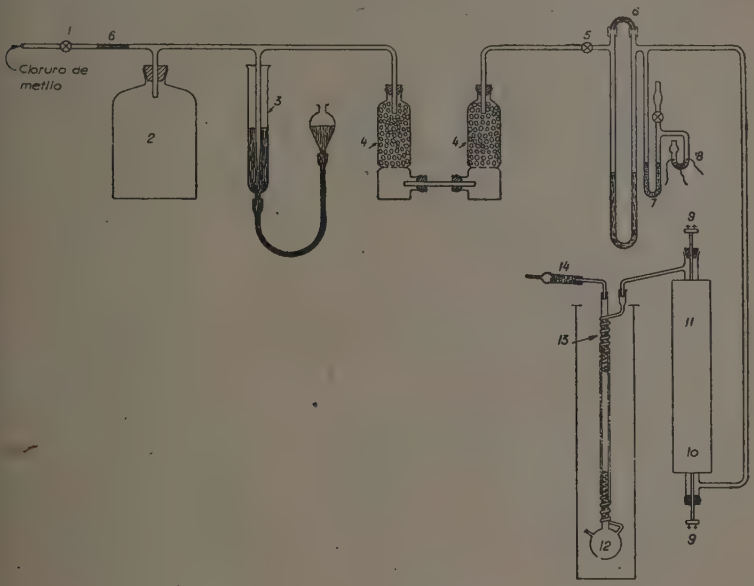


Figura 2

El tubo de catálisis lleva una sopladura hacia dentro donde se introduce la extremidad de un termostato sistema bimetal, no representado en la figura, con objeto de regular automáticamente la temperatura.

Las características esenciales del horno son su poco aislamiento térmico y el poder abrirse en dos mitades para observar el tubo de catálisis. El débil aislamiento tiene por objeto poder disipar fácilmente el calor de reacción cuando se eleva la temperatura y deje de funcionar. El que la reacción sea exotérmica contribuye, por otra parte, a que se alcance fácilmente la temperatura deseada. El diámetro interior del horno es ligeramente mayor que el del tubo de catálisis. Las temperaturas del precalentador y de la reacción se miden por pares termoeléctricos 9. Todos los tapones del aparato, y especialmente éstos donde van los pares, se han embebido en vidrio soluble poniéndolos en un desecador y haciendo el vacío y restableciendo la presión normal varias veces consecutivas.

El metano e hidrógeno que se producen en la pirogenación de los grupos metilo y el cloruro de metilo en exceso contribuyen a hacer extraordinariamente difícil la condensación de los clorometilesilanos. Es necesario enfriarlos a temperaturas muy inferiores a sus puntos de ebullición. No basta con agua fría. Más adelante damos ejemplos de casos en que la condensación se ha hecho sólo con agua fría; los rendimientos son mucho más bajos que en las experiencias realizadas con el sistema adoptado finalmente.

Los productos que salen del horno de reacción pasan primero por una varilla que une refrigerante-tubo catálisis y que sirve como de refrigerante de aire. A continuación pasan por un serpentín enrollado exteriormente a un tubo de 18 mm. de diámetro y 85 cm. de longitud. El serpentín va a desembocar a un matraz de unos 300-400 c. c. de capacidad. El producto condensado se queda aquí, mientras el cloruro de metilo en exceso, el metano, hidrógeno, etcétera, etc., suben por el tubo ya descrito, que además lleva unas sopladuras hacia dentro (tipo Vigreux), para darle mayor superficie. Este refrigerante va introducido en un recipiente-baño mantenido de —12° a —15° C. Hay un tubo de cloruro cálcico anhidro, 14, para proteger los productos obtenidos de la humedad ambiente. Una goma conectada a este tubo lleva los gases sobrantes a la vitrina.

Análisis.—Los productos obtenidos siempre llevan algo de cloruro de metilo disuelto, como se evidencia por su enorme tensión de vapor, y por ello las muestras a analizar conservadas en tubos de ensayo eran puestas en hielo durante un cierto tiempo para expulsar la mayor parte. En la boca del tubo se coloca uno de cloruro cálcico. Este tubo de ensayo se lleva a un Dewar con éter y nieve carbónica, se introduce rápidamente una ampollita, previamente pesada, de 1,5 a 2 c. c. de capacidad, y se hace el vacío, restableciéndose la presión normal poco después. La ampollita, que tiene una punta capilar abierta, se ha llenado de líquido. Se abre el tubo de ensayo y con una pinza se coge la ampolla, que se coloca, con la punta capilar hacia arriba, en un tubo ancho y corto, conteniendo nieve carbónica. Se cierra rápidamente con el soplete la abertura capilar. La ampolla se limpia bien, se seca y se pesa. Se introduce en un frasco de boca ancha que contenga agua helada y trocitos de hielo (hecho con agua destilada), se tapa bien el frasco y se agita. Si la ampolla se ha hecho debidamente se rompen los dos extremos. Se continúa agitando vigorosamente hasta que ha desaparecido la pequeña nube blanca formada al principio y hasta que no salen burbujas de la ampolla. Valoramos ahora el clorhídrico formado, terminando de romper la ampollita con el extremo del agitador que empleemos.

Las cantidades usadas para los análisis han sido, generalmente, del orden de un gramo. La concentración del hidróxido sódico, N/2. Como la bureta estaba dividida en 50 c. c. y éstos a su vez en décimas, con esa cantidad de producto se gastaba más de 10 c. c. de sosa, con lo cual el resultado tenía por lo menos tres cifras seguras. Conviene no emplear cantidades menores de sustancia, pues a veces suelen quedar las paredes de la ampollita ligeramente sucias, por hidrolizarse, durante el breve contacto con la atmósfera, el líquido que las mojó mientras estaban en el tubo de ensayo. Como sólo interesan tres cifras del peso, empleando cantidades del orden del gramo no les afecta esa

ncidencia. El indicador empleado en la valoración del ácido clorhídrico ha ido la fenolftaleína.

Empleando el método que acabamos de describir, la máxima discrepancia que hemos encontrado entre dos análisis de la misma muestra es menor de un 0,2 %. Hay que hacer constar que, por lo general, el punto final no es fácilmente alcanzable y se necesita una vigorosa y continuada agitación para no incurrir en errores. Es debido esto a que los productos de hidrólisis, sobre todo cuando hay elevado contenido en cloro, retienen por adsorción parte del ácido que se valora.

Ensayos con silicio metálico sin catalizador

Damos en forma de cuadro los resultados obtenidos para no extendernos demasiado.

Tiempo de reacción	Gasto de C. de metilo	Temperatura	Tamaño silicio	Refrigeración	Cantidades obtenidas
5 horas	3-5 grs./hora	280° C.	Pasa por un tamiz cuya distancia entre mallas es del orden de 0,5 mm.	agua fría	ninguna
5 »	3-5 »	300° C.		»	»
5 »	3-5 »	320° C.		»	»
5 »	3-5 »	350° C.		»	»
5 »	7-9 »	350° C.		»	»
5 »	10-12 »	360° C.		»	indicios

Se disminuye el tamaño del silicio y se pone un refrigerante con acetona y nieve carbónica a la salida del de agua fría. La acetona está a temperatura superior al punto de ebullición del cloruro de metilo. El cloruro de metilo condensado se destila posteriormente.

Tiempo de reacción	Gasto de C. de metilo	Temperatura	Tamaño silicio	1.er colector (agua fría)	2.° colector (acetona más nieve carbónica)
5 horas	5-7 grs./hora	280-290°	Pasa por tamiz de seda con 225 mallas en 36 mm²	indicios	indicios
10 »	5-7 »	280-290°		»	»
9 ½ »	9-11 »	340-350°		»	2-3 grs. con 63,7 % Cl

A 370-380° C. se produce ya cloruro de aluminio. Cuando decimos indicios, los recipientes donde se habían de recoger los productos o tienen una cantidad del orden de 2 ó 3 gotas, o bien no se mojan, señal de que han estado expuestos a la acción de los clorosilanos.

Ensayos con cobre como catalizador

Damos a continuación algunas de las experiencias realizadas, que permiten poner de manifiesto la influencia de los distintos factores que intervienen. En primer lugar, una realizada refrigerando con agua fría y no empleando precalentador.

20 % Cu. 310°.—En un tubo Jena de unos 18 mm. de diámetro se introducen 37 grs. de Si metálico y 14 grs. de cloruro cuproso. El cloruro cuproso lo hemos preparado (12) siempre en el momento mismo de ir a usarlo. Se calienta a 265-300° para reducir la sal cuprosa. Una vez reducida ésta deben quedar 9 grs. de Cu y 36 grs. de Si; o sea, en la relación 20 : 80. El tetracloruro de silicio lo arrastramos pasando corriente de nitrógeno. Para purificar el nitrógeno se le hace pasar a través de unos borboteadores con ácido pirogálico disuelto en potasa, o todavía mejor, a través de solución ácida de sulfato cromoso (13).

El cloruro de metilo que lleva al tubo de catálisis no pasa por ningún precalentador.

La temperatura se mide por un termómetro colocado encima del tubo de catálisis.

La temperatura mantenida fué 310°, con una variación ± 10°

Tiempo de reacción	Temperatura	Gasto CH_3Cl g/h	Gramos obtenidos
1 h. 55'	310°	4-6	3
2 h. 12'	310°	4-6	4,4
2 h.	310°	4-6	2,6
2 h.	310°	4-6	1,4
2 h.	310°	4-6	2,4
2 h.	310°	4-6	1,2
2 h.	310°	4-6	0,5
2 h.	310°	4-6	0,6
2 h.	310°	4-6	0,4
3 h. 45'	360°	4-6	6,3
3 h. 40'	360°	4-6	2

Total gramos obtenidos, 24,8; tiempo total, 25 h. 32'.

Cloruro de metilo gastado, 127,5 grs.; gramos de producto por gramo de cloruro de metilo, 0,2 aproximadamente. El silicio pasó todo por un tamiz de 225 mallas en 36 mm^2. El contenido en cloro del producto inicial es 55,3 %, y el porcentaje del final, 59,7.

Al sacar la masa reaccionante del tubo, cuando acaba la reacción, aparece dividida en dos mitades por un hueco que tiene en la parte central. La zona inferior apenas ha reaccionado, mientras que la superior tiene bastante carbono depositado.

10 % Cu. 300° ext.—En un tubo Jena de 45 mm. de diámetro externo y 450 mm. de longitud se ponen 611 grs. de Si, del mismo tamaño que en la experiencia anterior, juntamente con 82 grs. de cloruro cuproso recién preparado. La temperatura del tubo de reacción se mide externamente; se procura

(12) LAVILLA: estos ANALES, 187 (1912).
(13) *J. Am. Soc.*, 2591 (1939).

conservarla a 300° durante todo el ensayo. El cloruro de metilo pasa por un precalentador mantenido a unos 300°.

Los gases que se originan en la reducción pasan primero por un refrigerante enfriado con agua, recogiéndose el producto condensado en un recipiente adecuado. Los gases que no se condensen por esta refrigeración pasan a un refrigerante enfriado con acetona y nieve carbónica a una temperatura inferior al p. e. del cloruro de metilo. El cloruro de metilo que se condensa se destila posteriormente.

Al terminar la reducción quedarán 605 grs. de silicio y 67 grs. de cobre, o sea, en la relación 90 : 10.

Tiempo reacción	1.er colector	Media horaria	2.º colector	Media horaria	Total	Media total
4 h. 5'	89	21,8	16	3,9	105	25,7
10 h. 5'	173	16,8	28	2,8	201	19,6
3 h. 30'	41,5	11,8	12	3,4	53,5	15,2
8 h. 15'	69	8,4	50	2,5	89	11,9
10 h.	86,5	8,6	50	5	131,5	13,6
10 h.	86	8,6	33	3,3	119	11,9
10 h.	84,5	8,5	34	3,4	118,5	11,9
9 h. 10'	118,5	13,2	26	2,8	144,5	16
10 h.	125	12,5	33	3,3	119	11,9
8 h. 5'	98	12,1	40,4	5	136	17
10 h.	125	12,5	40	4	149	16,5
10 h.	137,5	13,8	37	3,7	164	17,5
8 h. 25'	84,5	10,2	31,5	3,5	112,5	13,7
9 h.	92,5	10,3	23,4	2,6	112,5	12,9
9 h.	78	8,6	27	3	102	11,6
9 h.	76	8,4	27,9	3,1	102	10,8
9 h.	64	7,1	35,1	3,9	96	11
9 h. 15'	14,5	1,6	40,7	4,4	49,5	6
8 h.	nada		4	0,5	4	0,5
9 h. 15'	nada		8,3	0,9	8,3	0,9

Masa catálisis, 672 grs. (10 % cobre).

Tiempo total reacción, 163 h. 5' en 20 días.

En el 1.º colector	1.643,2 grs.
En el 2.º colector	567,3 grs.
Total	2.208,6 grs.

Gramos producto por hora, 12,6.

Gramos cloruro de metilo empleados, 2.769.

Gramos cloruro de producto por gramo de cloruro de metilo, 0,71.

Gramos de producto por gramo de masa de contacto, 3,4.

Gasto de cloruro de metilo, 16 grs./hora.
% silicio usado, 73 aproximadamente.
Carbono en la masa residual, unos 100 grs.
Gramos de producto por gramo de silicio usado, 5.
Gramos de C por gramo de cloruro de metilo, menos de 0,04.

Gramos de producto por gramo de	Al comienzo	Al 50 %	80 % reacción
cloruro de metilo	1,6	0,93	0,71

El contenido en cloro del producto obtenido después de 75 horas de reacción era de un 68,5 %. Al finalizar la reacción, el porcentaje era 75,5 % de Cl. Nos indican estos valores un elevado contenido en el triclorometilsilano y también en silicio cloroformo Cl_3SiH. Al hacer la valoración del clorhídrico procedente de la hidrólisis del cloro se pone de manifiesto la presencia de uniones Si—H, por el desprendimiento de hidrógeno que tiene lugar al añadir la sosa.

La temperatura interior de la masa reaccionante ha sido muy superior a la medida por nosotros. En experiencias posteriores hemos medido la diferencia de temperaturas entre el interior y el exterior de un tubo de reacción conteniendo silicio con 10 % de cobre. Así calculamos que en este caso la temperatura interior ha sido del orden de los 70-100°, como mínimo, superior a la externa.

Queda comprobada, a la vista de los datos anteriores, la necesidad de una refrigeración profunda. Cerca del 25 % de los productos obtenidos no se condensarían empleando sólo agua en la refrigeración. También se ve cómo en la última parte de la reacción aumenta la cantidad de producto obtenido en el 2.° colector, señal de que se produce más hidrógeno, metano, etc., etc., o sea, gases que dificultan la condensación.

Las experiencias que describimos a continuación se realizan con la técnica descrita anteriormente. En todos los casos se utiliza un tubo Pyrex de 55 mm. de anchura. Tamaño del silicio: pasa por un tamiz de 700 mallas y queda sobre otro de 1.000 × cm².

5 % Cu. 280-310°.—Se emplean 396 grs. de Si y 32 grs. de cloruro cuproso, que dejarán unos 21 grs. de Cu. La temperatura de reducción, 270-300°. El precalentador está a unos 70° menos. Se comienza a obtener producto a 260°.

	Tiempo de reacción	Gasto de C. de metilo en grs. por hora	Total grs. de C. de metilo	Grs. producto recogido	Media totales
	10 h.	19	190	160	16
	8 h. 30'' - 9 h.	19	171	133	14,7
	9 h. 45'	19	185	89	9,1
	8 h.	19	152	60	7,5
	8 h. 45'	19	167	91	10,7
	8 h. 30'	19	162	95	11,1
	17 h.	19	323	88	5,2
Total	71 h.		1.183	716	

Interrumpimos la reacción cuando llevaba 71 horas de duración. El producto inicial tiene 51,6 % de cloro; al finalizar la experiencia sube a 58,6 %.

10 % Cu. 275-300°.—Se emplean 300 grs. de silicio y 51,5 grs. de cloruro cuproso, que dejan 33,3 grs de cobre.

Tiempo de reacción	Grs. de C. de metilo por hora	Total grs. de C. de metilo	Grs. de producto recogido	Media total
6 h.	16-20	108	43	7,1
13 h. 20'	16-20	101	101	7,6
19 h. 30'	16-20	351	137	7
25 h. 15'	16-20	455	118	4,6
Total 64 h. 5'		1.153	399	

Interrumpimos la reacción cuando llevaba 64 horas de duración. El producto obtenido entonces tiene un contenido de 55 % de cloro. Al principiar había 52,4 %.

28 % Cu. 300-320°.—Se emplean 300 grs. de Si y 182 grs. de cloruro cuproso, que dejan 118 grs. de cobre. Se inicia la reacción a unos 245° aproximadamente.

Tiempo de reacción	Grs. de C. de metilo por hora	Total grs. de C de metilo	Grs. de producto recogido	Media total
6 h.	16-20	108	94	15,6
9 h. 30'	16-20	171	214	22,4
9 h.	16-20	162	148	16
10 h.	16-20	180	150	15
15 h. 20'	16-20	275	124	8,1
9 h.	16-20	162	95	9,5
17 h.	16-20	306	163	9,5
14 h. 30'	16-20	261	103	7,1
9 h.	5-9	63	20	2,2
Total 99 h. 20'		1.688	1.111	

Se interrumpe forzosamente la reacción por la extraordinaria resistencia que se nota al paso del cloruro de metilo. Sin duda, efecto del carbono producido.

Después de las seis primeras horas de reacción, el producto obtenido tiene 53,2 % de cloro. A las 15 h. 30,', 57,9 %, y luego va subiendo lentamente hasta terminar en 62,7 %.

10 % Cu. 300-320°.—Se emplean 350 grs. de silicio y 62 grs. de cloruro cuproso. A los 350° se comienza ya a producir mezcla de metilhalosilanos.

Tiempo de reacción	Grs. de C. de metilo por hora	Total grs. de C de metilo	Grs de producto recog ao	Media total
6 h. 50'	16-20	122	59	8,5
9 h. 35'	16-20	171	8,3	8,6
9 h.	16-20	162	72	8
14 h. 50'	16-20	266	186	12,5
9 h. 50'	16-20	176	67,5	6,8
9 h.	16-20	162	55	61
17 h. 35'	16-20	315	123	7
17 h. 50'	16-20	320	105	5,9
Total. 94 h. 23'		1.694	750,5	

Interrumpimos la reacción a las 94 horas. El contenido en cloro del primer producto obtenido era 53 % ; luego va subiendo lentamente, y al finalizar hay 56,5 % de cloro.

5 % Cu. 300-320°.—Se emplean 300 grs. de Si y 24,5 grs. de cloruro cuproso, que dejan 16 grs. de cobre.

Tiempo de reacción	Grs. de C de metilo por h ra	Total grs de C. de metilo	Grs. de producto recogido	Media total
9 h. 30'	16-20	171	114	12
6 h. 35'	16-20	117	72,2	11,1
10 h.	16-20	180	96	9,6
20 h. 15'	16-20	365	203	10
18 h.	16-20	324	128	7,1
14 h.	16-20	162	100	7,1
Total. 78 h. 20'		1.319	713,2	

Cuando se interrumpe la reacción ha cesado totalmente la exotermicidad.

El primer producto recogido tiene un 52,2 % de cloro. Sube rápidamente el porcentaje de cloro, y así, después de unas 46 horas de reacción, hay 61,9 %. En las 18 horas siguientes pasa a 66,4 %, y al terminar la reacción hay 73 % de cloro.

Preparación de masas porosas silicio-cobre

Hemos utilizado silicio y cobre del mismo tamaño que el usado en las últimas experiencias, es decir, el que queda sobre un tamiz de 1.000 mallas y pasa por uno de 700 por cm^2. La preparación del cobre en el estado de división deseado presenta algunas particularidades. Hemos partido de alambre fino, calentándolo a 1.000° en un horno eléctrico con la puerta abierta, para que hu-

ese oxígeno suficiente. De esta manera pasa a óxido cúprico, muy quebra-izo. Se tritura el óxido y se tamiza, recogiendo la fracción que interesa. Se oloca esta fracción en un horno eléctrico de combustión y se pasa corriente e hidrógeno purificado, calentando a la temperatura necesaria para verificar reducción del óxido a cobre. Una vez terminada la reducción, se saca el obre, que se vuelve a tamizar. Se mezcla con el silicio en la proporción de-ada y se llenan los troqueles. Nosotros hemos usado un troquel cilíndrico con n centímetro aproximadamente de altura y dos de diámetro. Las presiones licadas están comprendidas entre 3.000 y 5.000 kg./cm². Cuanto mayor es contenido en cobre, menos presión se necesita. Con presiones mayores de 000 kg./cm² se pulverizan ya gran parte del silicio, y por otra parte es so-radamente suficiente con ese valor. Las pastillas así formadas tienen la su-ficiente consistencia para poder manejarlas sin que se desmoronen. Finalmente, introducen en un horno eléctrico de combustión y se calientan durante más e dos horas a 1.000-1.100°, mientras se pasa corriente de hidrógeno puro. Se ejan enfriar en la corriente de hidrógeno. Al sacarlas del horno tienen una ureza y consistencia muy considerables. Por ser de un tamaño relativamente rande, nosotros las hemos dividido en trozos más pequeños.

Como resumen de todo lo anteriormente expuesto, y para las condiciones studiadas, podemos formar las siguientes

Conclusiones

1.ª Se describe por primera vez una técnica de trabajo para a obtención de cloruros de metil silicio empleando la reacción di-ecta entre el cloruro de metilo y silicio metálico, en presencia de n catalizador.

2.ª El silicio comercial y el cloruro de metilo reaccionan muy ébilmente a temperaturas del orden de los 350°, dando productos on elevado contenido en cloro. A temperaturas menores no tiene ugar ninguna reacción, contrariamente a lo dicho por Rochow.

3.ª El empleo de cobre como catalizador hace que a tempera-uras del orden de los 250° se inicie ya la reacción entre el clo-uro de metilo y el silicio. En los casos estudiados por nosotros omienza la reacción a una temperatura tanto menor cuanto ma-or es el contenido en cobre.

4.ª A medida que transcurre la reacción y manteniendo cons-antes las diversas variables, el contenido en cloro de los produc-os obtenidos aumenta. Igual efecto tiene la elevación de tempe-atura. A temperaturas del orden de los 300° los análisis indican ue el principal producto que se obtiene es el dimetildiclorosilano.

5.ª El intervalo del contenido en cobre estudiado ha sido 5-28 %, con un porcentaje intermedio de catalizador; los valores de los análisis de cloro de los productos obtenidos oscilan entre límites más cercanos que en las experiencias realizadas con mucho o poco cobre.

6.ª Con un porcentaje intermedio de catalizador se obtiene una menor cantidad de producto que con mucho cobre en igualdad de tiempo de reacción; sin embargo, la reacción se agota antes en el primer caso que en el segundo.

7.ª Se describe detalladamente, por primera vez en la literatura científica, la preparación de masas porosas silicio-cobre, que tienen grandes ventajas sobre las formas hasta ahora usadas de poner en contacto el catalizador y el silicio.

Patronato "Juan de la Cierva" de Investigación Técnica. Sección de Plásticos. Agregada al Instituto "Alonso Barba".

BIBIOGRAFIA

DESINTEGRACION ATÒMICA Y NUEVOS ELEMENTOS ARTIFICIALES.—*Otto Hahn.*—Traducciòn del alemán por *Ignacio Rodrigo.*—52 págs. de 16,5 por 10,5 centímetros.—Manuel Marín, editor. Barcelona, 1948. Precio: 12 ptas.

En una conferencia pronunciada por el autor en la Sociedad de Químicos Alemanes de Mülheim del Ruhr, el 9 de mayo de 1947, relata la historia joven (treinta años) de la desintegración nuclear y consiguiente transmutación de los elementos químicos, cosa que no lograron los alquimistas en cinco siglos de incesantes intentos; y expone los nuevos elementos químicos, obtenidos sintéticamente, que han venido a llenar los huecos del Sistema Periódico (elementos: 43, 61, 85 y 87) y a agrandar con cuatro elementos la citada tabla (93 a 96): los transuránicos, del «grupo de los actínidos». Muestra cómo de las cantidades imponderables que se obtenían en un principio, se ha conseguido pasar a obtener milésimas de miligramo, gramos y hasta kilogramos, mediante la desintegración del uranio («pilas de uranio»), por lo cual subtitula esta disertación: *De lo imponderable a lo ponderable en Química.*

Como elogio de esta obrita, tan esmeradamente presentada por Manuel Marín, baste decir que su autor es nada menos que el Profesor Hahn, Premio Nobel de Química 1944 y Director del Instituto de Química Kaiser Wilhelm. La exposición es clara y concisa, y la traducción, perfecta.

Nos parece, sin embargo, que el elemento 85 debe denominarse *astacio*, en lugar de *astatio* (griego, *astator*, inestable; inglés, *astatine*; alemán, *astat*) por ser el primer vocablo más eufónico. Del mismo modo que se ha llamado *tecnecio* (griego, *technetos*, artificial) y no *tecnetio* al elemento 43.

D. G. M.

9. VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD CALORIFICA CON LA PRESION EN VAPORES DE METANOL, ETANOL, BENCENO Y AGUA. RESULTADOS EXPERIMENTALES, *por* O. R. Foz, M. Colomina y J. F. García de la Banda.

SUMMARY

The technique described in a previous paper for the measure of the relativ hermal conductivity of gases and vapours in the pressure's range 0-1 Atm, is mproved and put in order for the study of this property, with exactness of one er thousand, in substances whose boiling point does not exceed about 120° C. The new technique is applied to the study of the dependence between thermal onductivity and pressure in vapours of methanol, ethanol, benzene and water. For the first substance no dependence is found. For water, in accord with recedent Milverton's results, thermal conductivity proves to be proportional o pressure. For methanol and ethanol the growing of thermal conductivity vith pressure becomes exponential. A discussion of this results will be given n a further paper.

INTRODUCCION

Senent, Vega y García de la Banda (1), basándose en trabajos nteriores de Schäfer y Foz (2) y de Foz y Senent (3), introdujeron na técnica experimental para el estudio de la dependencia entre onductividad calorífica y presión en vapores de substancias de unto de ebullición elevado.

En el presente trabajo se ha perfeccionado ligeramente la técnica itada y se ha aplicado por primera vez a la medida de la conduc- ividad calorífica de los vapores de varios líquidos de punto de bullición elevado, aptos para contrastar las previsiones teóricas cerca de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares en los gases eales consignadas en [1]. Las substancias elegidas han sido ben- eno, metanol, etanol y agua, por las razones siguientes: En pri- ner lugar, sus puntos de ebullición son adecuados para nuestro ob- eto y encajan bien en las posibilidades de trabajo de nuestro apa- ato. El benceno es un modelo de substancia normal, por lo que, l ser previsible la no existencia de asociación molecular en su va- or, la conductividad calorífica del mismo debe resultar indepen- iente de la presión, de ser ciertas las ideas antes aludidas. Por el ontrario, los alcoholes son substancias típicamente asociadas por uentes de hidrógeno e incluso resulta probable la persistencia en

sus vapores de moléculas múltiples, cuya existencia parece segura en los respectivos líquidos, lo cual debe reflejarse claramente en el comportamiento de la conductividad calorífica de aquéllos. En cuanto al agua, substancia también típicamente asociada por puentes de hidrógeno, aunque la conductividad de su vapor en función de p fué ya medida por Milverton (4) consideramos interesante revisar sus resultados y, en particular, la proporcionalidad hallada por dicho investigador entre λ y p, reveladora de formación de moléculas sólo dobles.

Los resultados de nuestro estudio han sido plenamente satisfactorios, confirmándose rotundamente la teoría de Schäfer y Foz y cumpliéndose todas las previsiones antes indicadas. Además, se ha obtenido un conjunto de particularidades y datos interesantes, cualitativos y cuantitativos, algunos de los cuales pueden incluso revestir importancia técnica y otros resultan útiles desde el punto de vista teórico, en particular para el conocimiento de las energías de enlace de puentes de hidrógeno, tan investigadas en la actualidad.

Todos estos resultados comprueban la importancia de la variable p en el comportamiento de la conductividad calorífica de los gases asociados y hacen muy prometedora la continuación del estudio de la función $\lambda = \varphi(p, T)$, en lugar de la clásica $\lambda = f(T)$, para tales substancias.

DESCRIPCION Y MANEJO DEL APARATO

Hemos utilizado el aparato descrito en [1], en el que introdujimos las siguientes modificaciones:

a) *Amortiguadores de fluctuación de presión.*—Las oscilaciones de temperatura en el baño de parafina y las que se presentan en los tubos calentados eléctricamente, debido a fluctuaciones en la tensión de la red, hacen variar la presión del vapor contenido en el cilindro de medida, modificándose, por consiguiente, las condiciones de la experiencia. Las variaciones de presión observadas en el manómetro diferencial llegaban a ser del orden de 10 tor. en períodos de tiempo de unos cinco minutos.

Como no era fácil mantener constantemente a la misma temperatura las válvulas y los tubos desde éstas hasta el cilindro de medida, resolvimos esta dificultad introduciendo en el baño de vapor, a ambos lados de dicho cilindro, dos grandes tubos de vidrio unidos entre sí y al tubo h (l. c. 1, fig. 2) por soldadura frente a la tubu-

ladura lateral *c*. Estos tubos constituyen un gran depósito, unido directamente al cilindro de medida, con un volumen tan superior al de las válvulas y tubos desde éstas al baño de vapor, que las variaciones de presión originadas por diferencias de temperatura son absorbidas por la gran masa de gas a temperatura constante (por estar en el baño de vapor) obtenida en el depósito citado, que actúa de amortiguador, no observándose oscilaciones apreciables de presión en el manómetro diferencial.

b) Se introdujo en el aparato otra válvula de seguridad, análoga a *g* (fig. 1), situada en el tubo de vidrio soldado al cono metá-

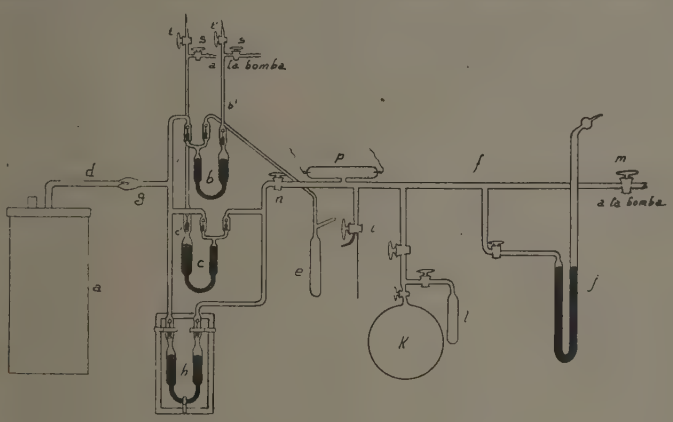


Figura 1

lico del cilindro de medida, lo que evita que pudiera condensarse mercurio de algún modo en el interior del cilindro, originando un cortocircuito.

A continuación exponemos con detalle el manejo del aparato, cuyo esquema damos en la figura 1.

Para realizar una serie de medidas con un líquido problema, por ejemplo etanol, comenzamos por soldar al depósito *e* (fig. 1) otro depósito de vidrio *r* (fig. 2), cuya tubuladura lateral, *o*, se cierra con el soplete. Hecha esta operación, se practica vacío en el aparato, para lo cual, cerradas todas las llaves del mismo, se pone en funcionamiento la bomba rotatoria de vacío previo y se abren las llaves *s* y *s'*; el mercurio asciende por las ramas *c'* y *b'* de las válvulas hasta los conos esmerilados, de que se habló al describir aquéllas, donde queda detenido. Se abre la llave *m* hasta que el manómetro *j* acuse un vacío de algunos tor. y, finalmente, se abre la llave *n*;

con ello desciende el mercurio de las ramas b' y c' hasta quedar al mismo nivel que el de las ramas b y c. Entonces está todo el aparato en vacío; cuando éste es inferior a un tor. se pone en marcha la bomba de difusión de mercurio, que se mantiene en funcionamiento largo tiempo. Si el vacío se conserva al cabo de algunas horas, es prueba de que en el aparato no quedan adsorbidos vestigios de humedad ni de ningún gas extraño y de que cierra herméticamente. A continuación, se procede a llenar de aire el aparato; para ello, cerradas todas las llaves, se abre u y, con la llave i, se deja entrar aire lentamente; el mercurio asciende, como describimos anteriormente, por las ramas c' y b'; cuando el manómetro j acusa un desnivel equivalente a la presión atmosférica, se abren las llaves t y t', con lo que, al entrar el aire por ellas, vuelven las válvulas

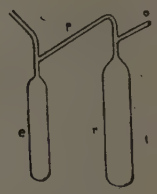


Figura 2

a su posición primitiva y ya tenemos todo el aparato lleno de aire a la presión ordinaria.

Para introducir la substancia problema en el aparato se corta la tubuladura lateral o (fig. 2) se introducen en el recipiente r unos 15 a 20 cm^3 de etanol cuidadosamente rectificado y, finalmente, se cierra con el soplete la abertura o. Realizada la operación anterior, se introduce el depósito r en un pequeño Dewar con nieve carbónica y alcohol y se hace el vacío en todo el aparato para eliminar de él el aire. Se cierra la válvula b, que incomunica los depósitos e y r con el resto del aparato, y se destila el etanol desde el depósito r al e, con objeto de eliminar el aire que pudiese llevar disuelto; para ello se introduce el depósito e en el Dewar ya citado y el depósito r en un recipiente con agua calentada a temperatura adecuada. Cuando ha destilado todo el líquido al depósito e, manteniendo éste sumergido en el Dewar, se abre la válvula b y se arrastran los gases extraños que hayan sobre la superficie del líquido. Se cierra la válvula b y se destila el líquido del depósito e al r y a la inversa. Se abre de nuevo la válvula b y se arrastran los vestigios

de gases que pudiera haber, junto con vapores de etanol, hasta que en el depósito *e* quede un volumen adecuado de líquido (unos 5-6 cm^3). Finalmente, conservando el aparato en vacío, con la llama del soplete se estrangula el tubo *p*, que une los depósitos *e* y *r*, separando este último mediante un estirón. A continuación se cierra la válvula *b*, utilizando la llave *t'*, por la que se inyecta aire a una presión superior a la atmosférica en 7-8 tor., y se llena todo el aparato de aire. Con ello tenemos el etanol del depósito *e* rigurosamente aislado del contacto con el aire.

Para efectuar una serie de medidas se comienza por practicar vacío en el aparato, manteniendo cerrada la válvula *b*, y se pone en marcha el baño de vapor, el de parafina de las válvulas y la calefacción de los tubos; a este respecto, es importante indicar la conveniencia de proceder de tal modo que la temperatura del cilindro de medida sea siempre superior a la de las válvulas, a fin de evitar posibles destilaciones del mercurio desde éstas a aquél. Logrado el régimen estacionario de temperatura, se cierra la válvula *c* y la llave *m* y, sirviéndose de la llave capilar *i*, se deja entrar el aire en el aparato hasta que el manómetro *j* acuse un desnivel próximo a la presión a que se desee realizar la medida. Durante la operación última se desnivela el manómetro diferencial *h*, ascendiendo el mercurio por la rama de la izquierda hasta quedar detenido por la válvula correspondiente. Se procede entonces a introducir en el recinto de medida vapor de etanol y para ello se abre la válvula *b*, se introduce el depósito *e* en un recipiente de agua caliente, con lo cual se observa cómo el manómetro diferencial comienza a nivelarse, y cuando se logra esto se cierra la válvula *b*, se leen la temperatura del baño de vapor y la presión del etanol en el cilindro y se miden la diferencia de potencial y la resistencia del alambre de platino del cilindro de medida, para distintas intensidades de calefacción del mismo, necesarias para calcular la conductividad calorífica correspondiente a esta experiencia.

Para determinar la variación de la conductividad calorífica, λ, con la presión se comienza por introducir en el cilindro de medida, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, una cantidad pequeña de vapor de la substancia problema y se determina λ, se aumenta la presión gradualmente y se van determinando los valores de λ correspondientes, hasta la presión máxima permitida por el aparato, muy próxima a la atmosférica.

Hemos comprobado que si se realizan una serie de medidas para

presiones crecientes y, alcanzada la presión máxima, se reduce ésta gradualmente y se determinan los valores de λ para presiones iguales a las de la serie anterior, los valores de λ en ambas series no coinciden ; esto es debido, probablemente, a la adsorción de vapor de la substancia problema en las paredes interiores del cilindro de medida, que modifica la estructura y naturaleza de estas últimas. Por esta razón siempre realizamos series de medidas para valores crecientes de presión.

El cálculo de λ lo realizamos siguiendo las indicaciones de Schäfer y Foz (l. c. 2).

El contraste del aparato quedó descrito en [1] y se ha repetido con resultados totalmente satisfactorios, a lo largo de todas las medidas con etanol, metanol, benceno y agua que se detallan a continuación.

MEDIDA DE LA VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD CALORIFICA CON LA PRESION EN VAPORES DE METANOL, ETANOL, BENCENO Y AGUA

Estas substancias problema fueron elegidas por las razones indicadas en la introducción. Interesaba, según se deduce de los trabajos ya citados de Schäfer-Foz (2) y Foz-Senent (3), conocer, para los vapores de cada substancia, el comportamiento de su conductividad calorífica en función de la presión a *dos temperaturas*, distintas en unos 20° y para las cuales la presión de vapor fuese, a ser posible, del orden de la atmosférica, y muy real el carácter del gas. Dados los puntos de ebullición de las cuatro substancias elegidas, estas condiciones quedaban cumplidas satisfactoriamente colocando en el baño de vapor, sucesivamente para cada una de aquéllas, etanol y agua, líquidos baratos, de manejo cómodo y susceptibles de rápida purificación en grado suficiente para asegurar la constancia de su punto de ebullición a la centésima de grado. Tal constancia se contrastaba mediante la del valor de la resistencia del hilo de platino al intercalar en el circuito de calefacción una resistencia de 100 ohmios.

Desde luego, no existen en la bibliografía medidas de λ en función de p para vapores de etanol, metanol ni benceno. Las medidas de conductividad calorífica que aparecen para tales substancias no tienen en cuenta la presión y son las siguientes: Moser (5) mide la conductividad del metanol a 0 y 100° C, la del etanol a 20 y 100° C.

y la del benceno a 0, 46, 100, 148 y 212,5° C; Davis (6) da para las tres substancias ábacos que permiten el cálculo de λ en función de t y cuya validez comentaremos al discutir nuestros resultados; Schuschpanow (7) mide la conductividad calorífica del metanol y etanol a temperaturas comprendidas entre 30 y 180° C, y en un trabajo posterior (8) llega a la notable conclusión de que la conductividad calorífica de alcoholes y aminas es una propiedad aditiva respecto de los grupos atómicos contenidos en sus moléculas. La conductividad calorífica del vapor de agua fué medida por Warhaftik (9) entre 5-123 tor. y 288-476° C. Tinsrot y Warhaftik (10) obtienen valores de λ para presiones de 1 a 250 Kg/cm² y t de 250-550° C; en otro trabajo (11) obtienen λ para el vapor de agua entre 250-550° C y presiones hasta de 300 atm., y en un trabajo posterior (12) los mismos autores obtienen λ para temperaturas comprendidas entre 0-370° C y presiones de 1-400 atm. Ninguno de estos experimentadores saca consecuencias sobre la dependencia entre la conductividad calorífica y la presión, por lo cual para nuestros propósitos sus trabajos carecen de interés.

También para el vapor de agua, λ fué medida en función de p por Milverton (4), pero nos ha parecido interesante revisar sus resultados por las razones indicadas en la introducción.

A) PURIFICACION DEL METANOL, ETANOL, BENCENO Y AGUA

Todos ellos fueron sometidos a una cuidadosa purificación y envasados en tubos de vidrio cerrados al soplete.

El metanol fué rectificado tres veces en una columna de gran poder de separación, en presencia de cal viva.

El etanol fué rectificado una vez en presencia de cal y dos con sodio.

El benceno fué tratado repetidas veces con ácido sulfúrico para análisis, lavado abundantemente con agua, desecado con cloruro cálcico, y rectificado, también tres veces, con cal y con sodio.

Finalmente el agua fué purificada siguiendo las normas empleadas para obtener agua destinada a la medida de conductividades electrolíticas.

La eliminación del aire y demás gases que pudiesen llevar disueltos estas substancias se realizó, una vez introducidas en el aparato, por el procedimiento descrito en la parte metodológica.

B) RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS

Damos a continuación las tablas de los resultados experimentales y los cálculos correspondientes a cada una de las substancias medidas.

a) *Etanol.*—La tabla I corresponde a una serie de medidas previas de aire atmosférico seco con baño de etanol que, además de servir de contraste, puesto que la constancia de λ (tabla II) nos indica que se halla a punto toda la instalación, es necesaria para el cálculo de los valores absolutos de las conductividades de la substancia problema. Sabido es que existe proporcionalidad entre las conductividades absoluta y relativa, cambiando el factor de la misma al variar la geometría del aparato. De aquí que, como pequeñísimas variaciones accidentales en la geometría del aparato son imprevisibles y, por otra parte, pueden tener influencia decisiva en los resultados obtenidos, se han hecho un gran número de medidas de aire seco intercaladas entre las realizadas con cada una de las substancias problema. Con los valores de la conductividad relativa del aire, λ_{ra}, así obtenidos, se calculan para cada substancia, las conductividades absolutas, λ_x, por aplicación de la fórmula

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_{ra}} = \frac{\lambda_x}{\lambda_{rx}} \qquad [1]$$

donde λ_a es la conductividad calorífica absoluta del aire, tomada de las tablas, y λ_{rx} es la conductividad calorífica relativa de la substancia problema, medida directamente.

Para no alargar innecesariamente este trabajo damos como ejemplo sólo esta primera tabla de aire, limitándonos en lo sucesivo a consignar el valor de la conductividad relativa del aire seco, calculado de sus series de medidas respectivas, que corresponden a las condiciones de cada experiencia.

TABLA I

Medida de aire seco con baño de etanol

h	W	*h*	P
$10^h\ 0^m$	73963	$10^h\ 10^m$	73884
5^m	73963	15^m	73885
10^m	73963	$11^h\ 51^m$	73883
$11^h\ 51^m$	74105		

Temperatura del baño 75,9° C.

p 710 tor.

h	Q	R_1	R_2	R	E'	E
$10^h\ 16^m$	100	7	1252	$6,9610_8$	5568	$0,07673_9$
20	50	7	1561	$6,9687_5$	10315	$0,1421_6$
24	10	7,1	1382	$7,0637_1$	32584	$0,4490_7$
30	100	7	1215	$6,9599_6$	5560	$0,07662_8$

p 710

h	Q	R_1	R_2	R	E'	E
$10^h\ 32^m$	100	7	1219	$6,9600_3$	5561	$0,07664_5$
34	50	7	1550	$6,9685_3$	10306	$0,1420_4$
36	10	7,1	1370	$7,0633_9$	32566	$0,4488_2$
38	100	7	1218	$6,9600_0$	5559	$0,07662_1$

t 500

h	Q	R_1	R_2	R	E'	E
$10^h\ 42^m$	100	7	1218	$6,9600_0$	5560	$0,07663_5$
44	50	7	1545	$6,9684_3$	10304	$0,1420_1$
46	10	7,1	1366	$7,0632_9$	32563	$0,4487_8$
50	100	7	1213	$6,9598_4$	5558	$0,07660_7$

p 200

h	Q	R_1	R_2	R	E'	E
$10^h\ 45^m$	100	7	1219	$6{,}9600_3$	5560	$0{,}07662_8$
49	50	7	1540	$6{,}9683_2$	10305	$0{,}1420_2$
55	10	7,1	1366	$7{,}0632_9$	32569	$0{,}4488_6$
11	100	7	1217	$6{,}9599_7$	5557	$0{,}07659_5$

p 40

h	Q	R_1	R_2	R	E'	E
$11^h\ 3^m$	100	7	1217	$6{,}9599_7$	5559	$0{,}07661_1$
5	50	7	1540	$6{,}9683_2$	10304	$0{,}1420_1$
7	10	7,1	1437	$7{,}0650_0$	32561	$0{,}4487_5$
9	100	7	1216	$6{,}9599_3$	5558	$0{,}07660_0$

p 700

h	Q	R_1	R_2	R	E'	E
$11^h\ 30^m$	100	7	1217	$6{,}9599_7$	5560	$0{,}07662_8$
33	50	7	1540	$6{,}9683_2$	10305	$0{,}1420_2$
36	10	7,1	1360	$7{,}0631_2$	32561	$0{,}4487_5$
39	100	7	1217	$6{,}9599_7$	5558	$0{,}07660_0$

p 350

h	Q	R_1	R_2	R	E'	E
$11^h\ 45^m$	100	7	1250	$6{,}9610_2$	5560	$0{,}07662_8$
47	50	7	1585	$6{,}9692_2$	10304	$0{,}1420_1$
49	10	7,1	1400	$7{,}0641_7$	32570	$0{,}4488_6$
51	100	7	1250	$6{,}9610_2$	5559	$0{,}07661_4$

Al principio de la tabla aparecen indicados los potenciales *relativos* iniciales y finales de los acumuladores, medidos contra la pila Weston, siendo W el correspondiente al acumulador del puen-

te de Wheatstone y P el del potenciómetro. Estos datos se obtienen y consignan cada vez como garantía del perfecto funcionamiento de los acumuladores; se comienza por comprobar que el potencial de cada acumulador permanece rigurosamente constante durante varios minutos al cerrar el circuito; los datos finales demuestran que el potencial del acumulador correspondiente al potenciómetro permanece prácticamente constante, mientras que el del correspondiente al puente de Wheatstone baja ligeramente, lo cual se explica porque este último acumulador suministra la energía necesaria para calentar el hilo de platino durante toda la serie de medidas. Se da a continuación la temperatura del baño de vapor y, precediendo a cada serie de medidas, la presión, p, a que han sido realizadas. El significado de los números de cada columna de esta tabla está consignado, v. gr., en (1).

Por aplicación de la fórmula

$$\lambda \sim \frac{E'^2/R' - E''^2/R''}{R' - R''} \qquad [2]$$

a los valores de E y R del protocolo anterior se obtienen las conductividades caloríficas relativas (c.c.r.) del aire, λ_{ra}, a la temperatura de la experiencia, que se hallan recopiladas en la tabla II.

TABLA II

Conductividad calorífica relativa del aire seco a 78,0° C

p (tor)	E'^2/R'	E''^2/R''	$R'-R''$	λ_{ra}
710	$0,02854_9$	$0,00290_0$	$0,0949_6$	$0,270_3$
710	$0,02851_8$	$0,00289_5$	$0,0948_6$	$0,270_1$
500	$0,02851_4$	$0,00289_4$	$0,0948_6$	$0,270_1$
200	$0,02852_4$	$0,00289_4$	$0,0949_7$	$0,269_3$
40	$0,02850_3$	$0,00289_4$	$0,0947_7$	$0,264_6$
700	$0,02851_1$	$0,00289_4$	$0,0948_0$	$0,270_2$
350	$0,02852_3$	$0,00289_3$	$0,0948_5$	$0,269_9$

La temperatura media del cilindro de medida se obtiene en cada caso sumando a la temperatura del baño de vapor la media aritmé-

tica de los incrementos de temperatura, debidos a la sobrecalefacción del hilo de platino, calculados con auxilio de la fórmula:

$$t - t_0 = \frac{R - R_{i\to 0}}{R_{i\to 0} \cdot \alpha} \qquad [3]$$

para las dos intensidades de la corriente de calefacción utilizadas en el cálculo de λ.

En la tabla III tenemos un ejemplo de los resultados de este cálculo aplicado a los valores de la tabla I.

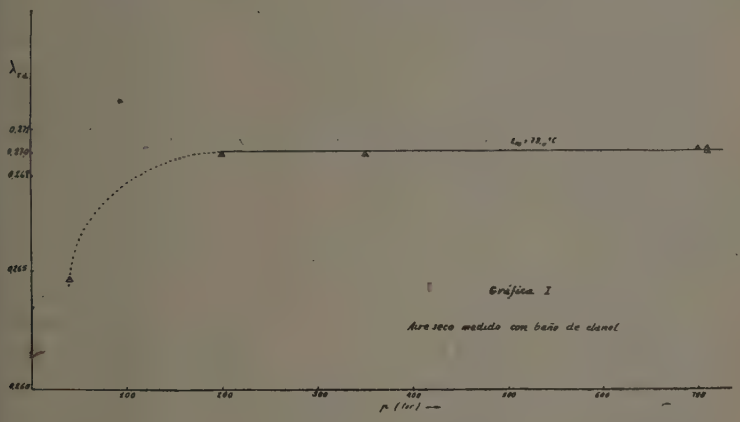
El valor obtenido para la temperatura media del aire en el cilindro es solamente aproximado, pues el valor de $R_{i\to 0}$ utilizado también es sólo aproximado y, además, como puede verse en la tabla III, tomamos como media la aritmética correspondiente a las medias de los valores $t-t_0$ para resistencias de 50 y 10 Ω en el circuito de calefacción del hilo de platino, las cuales no coinciden, como es fácil comprobar, con los incrementos medios reales de temperatura de la masa del gas encerrado en el cilindro de medida.

TABLA III

Incremento de la temperatura media del aire sobre la del baño de etanol

p (tor)	$t-t_0$	$\Delta_m \simeq$	$\Delta_M \simeq$
710	0,29 3,8$_8$	2,0$_9$	
710	0,32 3,9	2,1$_1$	
500	0,32 3,9	2,1$_1$	
200	0,31 4,0	2,1$_0$	2,1° C
40	0,31$_5$ 3,9	2,1$_5$	
700	0,31$_5$ 3,9$_5$		
350	0,31 3,9	2,1$_0$	

No obstante, la temperatura media obtenida por este procedimiento es una aproximación bastante exacta de la realidad, y tiene sentido emplearla en los cálculos de conductividades absolutas, puesto que estas últimas no pueden tener, por razones diversas, gran exactitud; además, para el objeto de nuestro trabajo sólo interesa la *precisión relativa* de las medidas dentro de la misma serie o de series semejantes. El valor absoluto de la temperatura no interviene en el cálculo de las c.c.r., sino únicamente en el factor de proporcionalidad que permite convertirlas en absolutas, y no afecta, por consiguiente, a la precisión relativa de los resultados.



La gráfica I, en la que aparecen representados los valores de λ_{ra}, tomados de la tabla II, en función de la presión, da idea de la bondad de las medidas. De esta gráfica deducimos para la c.c.r. del aire, λ_{ra}, a la temperatura media de $78,_0°$ C., el valor $0,270_0$.

Damos a continuación los resultados experimentales correspondientes al etanol.

Se han realizado cuatro series de medidas de etanol con baño de etanol, cuyos protocolos no reproducimos para no alargar innecesariamente este trabajo.

A partir de los datos de estas medidas se han calculado, por aplicación de la fórmula [2], las c.c.r. del etanol, λ_{rx}, que están recopiladas en la tabla IV.

La primera columna indica la serie a la que corresponde cada medida; la segunda la presión en tor.; la tercera las c.c.r., λ_{rx}; y la cuarta las conductividades caloríficas absolutas (c.c.a.), λ_x,

en $\frac{\text{cal.}}{\text{cm. seg. °C}}$, calculadas por aplicación de la fórmula [1], como detallamos a continuación.

TABLA IV

Conductividades caloríficas relativas y absolutas del etanol, medidas con baño de etanol (t_m=78,7° C)

Serie	p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
3	9	$0,176_1$	447_5
4	12	$0,177_8$	451_8
3	20	$0,180_1$	457_7
4	27	$0,181_3$	460_7
3	38	$0,181_8$	462_0
4	61	$0,182_5$	463_8
3	75	$0,183_2$	465_5
3	99,5	$0,183_3$	465_8
4	101,5	$0,183_2$	465_5
4	147	$0,184_2$	468_1
1	195	$0,185_8$	472_1
2	204	$0,185_6$	471_6
3	243	$0,186_7$	474_1
1	297	$0,188_6$	479_0
2	302	$0,188_5$	479_0
1	392	$0,191_8$	487_4
2	404	$0,191_9$	487_6
3	447	$0,193_7$	492_2
1	488	$0,196_1$	498_3
2	508	$0,197_1$	500_9
2	583	$0,202_2$	513_8
3	586	$0,202_0$	515_6
1	599	$0,204_2$	518_9
2	622	$0,205_0$	520_9
1	636	$0,207_2$	526_5
4	653	$0,207_1$	528_3

Las tablas de constantes físicoquímicas dan la c.c.a. del aire,

λ_a, a 0° C. y los coeficientes de temperatura de la misma, α, según la fórmula $\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha t)$, que son los siguientes:

De 2 a 15° C., $\alpha = +0{,}0028$ [13]

De 15 a 100° C., $\alpha = +0{,}0026$ [14]

Para λ_a, a 0° C., tomamos el valor 0,0000566 [15]

Con estos datos, suponiendo $\alpha = +0{,}0028$ en el intervalo 0—2° C., podemos calcular la c.c.a. del aire a 78,0° C., temperatura media de la experiencia que corresponde a la tabla I. Resulta:

$$\lambda_{a\,(15\ °C)} = 0{,}0000566\,(1 + 0{,}0028 \cdot 15) = 0{,}0000590$$

$$\lambda_{a\,(78{,}0\,°C)} = 0{,}0000590\,(1 + 0{,}0026 \cdot 63) = 0{,}0000686$$

Conocidos λ_a, λ_{ra} y λ_{rx} el cálculo de los valores de λ_x es inmediato.

Los valores *absolutos* de las conductividades así calculados tienen un error mucho mayor del que justificaría el darlos con cuatro cifras, debido a la poca exactitud con que se obtiene la conductividad calorífica del aire, λ_a, y a la incertidumbre, antes indicada, en el valor absoluto de la temperatura correspondiente a cada medida. No obstante, escribimos números de cuatro cifras por lo siguiente:

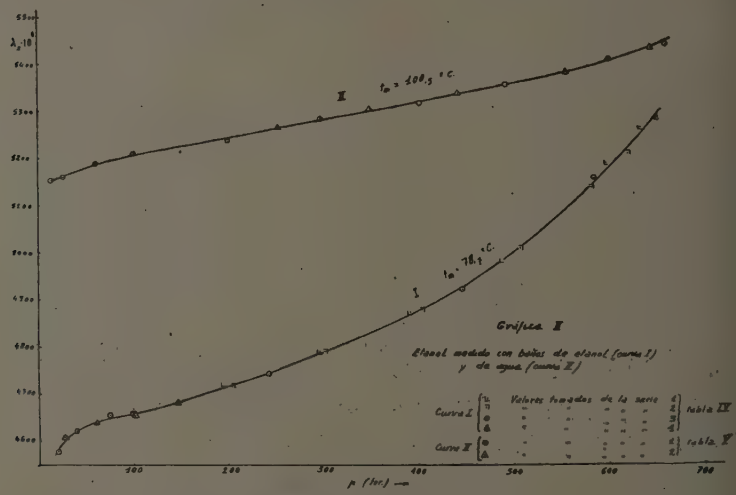
Para cualquiera de las sustancias medidas, por ejemplo etanol, obtenemos dos curvas $\lambda_{rx/presion}$, correspondientes a dos temperaturas (determinaciones realizadas, en este caso, con baños de etanol y de agua).

En ambas, y también en la c.c.r. del aire, λ_{ra}, la precisión alcanzada es del orden del 1-2 $^0/_{00}$.

Al calcular las c.c.a. correspondientes a las curvas anteriores, por aplicación de la ecuación [1], lo que hacemos es, simplemente, multiplicar las c.c.r. de cada curva por los factores $\frac{\lambda_a}{\lambda_{ra}}$ correspondientes a 78 y a 100° C., que están obtenidos con un error del mismo signo y magnitud parecida.

Las curvas de c.c.a. obtenidas por este procedimiento estarán afectadas de un error del mismo orden que el de las λ_a correspondientes; en cambio, la posición relativa de los puntos en cada curva y las diferencias de comportamiento entre ambas, que es, en definitiva, lo que nos interesa para las conclusiones que damos más adelante, dependerán fundamentalmente de la precisión con que estén medidas las c.c.r.

El valor $t_m = 78,_7°$ C. que figura en el título de la tabla corresponde a la temperatura media del gas durante la medida, calculada como se dijo a propósito de las medidas previas con aire (tablas II y III). Hay que advertir que la temperatura del baño de vapor no es exactamente igual en todas las series de medidas correspondientes a la tabla IV ; ello se debe a fluctuaciones en la presión atmosférica y también a pequeñas diferencias en las condiciones de ebullición y en la composición del líquido del baño, e introduce en el valor de t_m una ligera incertidumbre, completamente despreciable frente a las ya indicadas para el cálculo del incremento de



la temperatura del gas sobre la del baño. Las mismas consideraciones se aplican a las t_m correspondientes a las restantes tablas de λ_{rx} y λ_x para las diversas sustancias medidas.

Por otra parte, ocurre que la t_m correspondiente al etanol (78,$_7$° C) es superior a la t_m para el aire (78,$_0$° C.) con el mismo baño, debido a la diferencia de λ_x entre ambas sustancias, y esto mismo ocurre en los demás casos, según puede verse en las restantes tablas. Ello no introduce error alguno en el valor de λ_x calculado a partir de λ_{rx} y λ_a, puesto que, por ser $\lambda_x = \lambda_{rx} \frac{\lambda_a}{\lambda_r}$, basta que λ_{rx} haya sido medido a la misma temperatura para la cual va a calcularse λ_x y que λ_a y λ_m correspondan, a su vez, a la misma temperatura *entre sí*.

En la tabla V damos las conductividades del etanol con baño

de agua. Se realizaron dos series de medidas de etanol y una de aire. El valor obtenido para la c.c.r. del aire, λ_{ra}, con baño de agua, fué $0{,}270_2$ a la temperatura media, t_m, $99{,}_8$° C.

A partir de estos datos se calcularon las c.c.r., λ_{rx}, del etanol, que aparecen reunidas en la segunda columna de la tabla V.

Para calcular la c.c.a., λ_x, que aparece en la última columna de esta tabla se utilizó como λ_a, la siguiente:

$$\lambda_{a\,(99,8\,°C)} = 0{,}0000590\,(1 + 0{,}0026 \cdot 84{,}_8) = 0.0000720$$

Este valor de λ_a concuerda muy bien con el obtenido por Eucken a 100° C., $0{,}0000719_4$ (16).

TABLA V

Conductividades caloríficas relativas y absolutas del etanol, medidas con baño de agua (t_m=100,$_5$° C)

Serie	p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
1	14	$0{,}193_4$	515_2
1	27	$0{,}193_7$	516_0
1	62	$0{,}194_6$	518_9
1	101	$0{,}195_5$	520_8
1	202	$0{,}196_5$	523_4
2	254	$0{,}197_5$	526_1
1	299	$0{,}198_1$	527_7
2	352	$0{,}198_9$	529_8
1	404	$0{,}199_3$	530_9
2	445	$0{,}200_1$	533_0
1	495	$0{,}200_7$	534_6
2	558	$0{,}201_6$	537_0
1	603	$0{,}202_7$	539_9
2	648	$0{,}203_5$	542_1
1	663	$0{,}203_8$	532_9

En la gráfica II están representados los valores de λ_x en función de la presión. En sus dos curvas, los puntos correspondientes a cada una de las distintas series están señalados con símbolos diferentes, realizadas en días distintos, y la exactitud con que se disponen los valores de λ_x sobre una curva única es buena prueba

del excelente funcionamiento del aparato. La misma observación cabe hacer respecto de la gráfica III, correspondiente al metanol

b) *Metanol.*—Con ésta y con las restantes sustancias medidas se ha procedido de forma análoga al etanol.

Se han realizado tres series de medidas de metanol con baño de etanol.

Para λ_{ra}, a la temperatura media de $78,_5$° C., se obtuvo el valor $0,258_0$.

$$\lambda_{a(78,_5\,°C)} = 0,0000590\,(1 + 0,0026 \cdot 63,_5) = 0,0000678$$

En la tabla VI damos los resultados obtenidos.

TABLA VI

Conductividades caloríficas relativas y absolutas del metanol, medidas con baño de etanol (t_m=79,$_3$° *C*)

Serie	p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
1	$13,_5$	$0,170_5$	453_5
3	40	$0,174_9$	465_7
1	41	$0,175_1$	467_1
1	65	$0,176_4$	469_8
3	84	$0,177_7$	470_5
3	102	$0,177_6$	472_9
2	103	$0,177_0$	471_3
1	$105,_5$	$0,177_3$	472_1
3	125	$0,177_9$	473_7
2	156	$0,178_4$	475_1
1	204	$0,179_7$	478_5
2	255	$0,180_8$	481_5
1	307	$0,182_5$	486_0
2	349	$0,183_6$	488_9
2	400	$0,185_2$	493_2
1	401	$0,185_9$	495_1
2	451	$0,187_2$	498_5
1	472	$0,188_3$	501_4
2	550	$0,192_1$	511_6
1	609	$0,195_8$	521_4
2	645	$0,197_8$	526_7

En la tabla VII se encuentran las conductividades calculadas a partir de las medidas de etanol con baño de agua.

Para las correspondientes conductividades del aire se obtuvieron los siguientes desultados:

λ_{rm}, a la temperatura media de $99,_5°C = 0,270_5$.

$\lambda_{a(99,_5°C)} = 0,0000590\,(1 + 0,0026 \cdot 84,_5) = 0,0000719$

TABLA VII

Conductividades caloríficas relativas y absolutas del metanol, medidas con baño de agua ($t_m = 100,_1° C$)

Serie	p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
1	20	$0,189_3$	503_3
1	42	$0,192_5$	511_8
1	73	$0,193_8$	515_3
2	104	$0,194_0$	515_8
1	108	$0,194_9$	518_2
2	152	$0,195_0$	518_5
1	222	$0,196_5$	522_5
2	265	$0,196_9$	523_5
1	303	$0,197_4$	524_9
2	354	$0,198_7$	528_3
1	413	$0,199_5$	530_5
2	461	$0,199_9$	531_5
1	514	$0,201_1$	534_7
2	545	$0,201_1$	534_7
1	603	$0,202_7$	539_0
2	670	$0,203_6$	541_5

Comparando estos resultados y los obtenidos por Moser (5) se aprecia que el valor 0,00005161, dado por él para la c.c.a. del metanol a 100° C., se halla comprendido (véase tabla VII) entre los correspondientes a las presiones de 104 y 108 tor. de nuestras medidas.

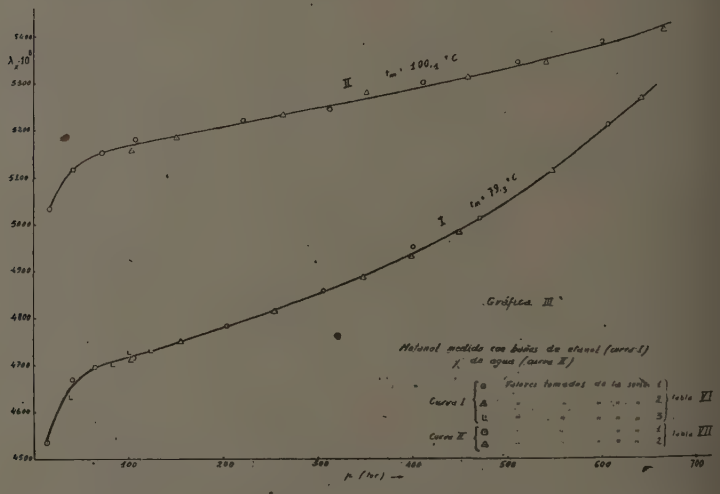
Moser da como c.c.a. del metanol a 0° C. el valor 0,00003357. Si, en primera aproximación, suponemos lineal la variación de λ_x con la temperatura, según las medidas de Moser, a la temperatura

media de las series obtenidas por nosotros empleando baño de etanol, que fué 79,$_3$° C., resulta:

$$0{,}00003357 + \frac{0{,}00005161 - 0{,}00003357}{100} \cdot 79{,}_3 = 0{,}00004787$$

valor que coincide prácticamente con el obtenido por nosotros para la presión de 204 tor. (véase la tabla VI).

Observamos, pues, una concordancia muy satisfactoria entre los valores absolutos de la c.c. obtenidos por nosotros y los anteriormente hallados por dicho investigador, aunque la comparación no



puede extremarse por desconocer Moser la dependencia de la c.c. respecto de la presión y no indicar, por consiguiente, a qué valor de esta última ha realizado sus medidas.

En la gráfica III hemos representado los valores de λ_x para el metanol, con baño de etanol y de agua, tomados de las tablas VI y VII.

c) *Benceno.*—Los resultados de las medidas de benceno con baño de etanol se encuentran en la tabla VIII.

Las conductividades del aire utilizadas, fueron:

λ_{ta}, a la temperatura media de 78,$_5$° C. = 0,260$_0$

$\lambda_{a\,(78,_5\,°C)} = 0{,}0000590\,(1 + 0026 \cdot 63{,}_5\,) = 0{,}0000687$

TABLA VIII

Conductividades caloríficas relativas y absolutas del benceno, medidas con baño de etanol (t_m=81,7° C)

p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
24	$0{,}130_6$	345_1
64	$0{,}131_5$	347_5
89	$0{,}131_6$	347_7
124	$0{,}131_7$	348_0
197	$0{,}132_0$	348_8
300	$0{,}132_1$	349_1
418	$0{,}132_0$	348_8
505	$0{,}132_1$	349_1

Se realizaron dos series de medidas de benceno con baño de agua.

λ_{ra}, a la temperatura media de 100,2° C. toma el valor de $0{,}260_0$.

$\lambda_{a\,(100,2\,°C)} = 0{,}0000590\,(1 + 0{,}0026 \cdot 85{,}2) = 0{,}0000720$

En la tabla IX se encuentran los valores obtenidos para λ_{rx} y λ_x.

TABLA IX

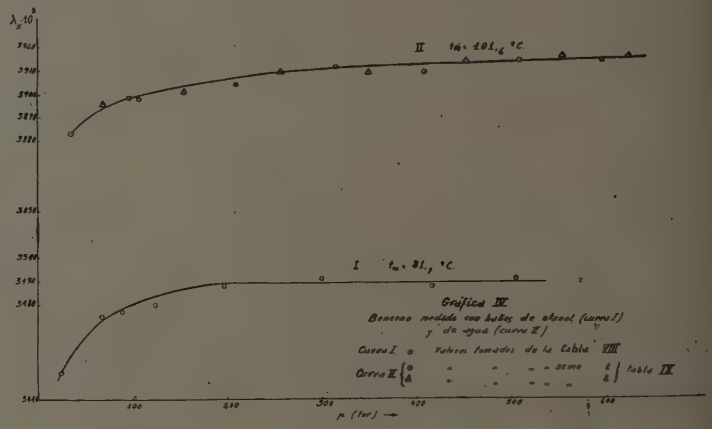
Conductividades caloríficas relativas y absolutas del benceno, medidas con baño de agua (t_m=101,6° C)

Serie	p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
1	35	$0{,}148_2$	388_3
2	68	$0{,}148_7$	389_6
1	96	$0{,}148_8$	389_5
1	107	$0{,}148_8$	389_8
2	155	$0{,}148_9$	390_1
1	209	$0{,}149_0$	390_4
2	257	$0{,}149_2$	390_9
1	315	$0{,}149_3$	391_1
2	350	$0{,}149_2$	390_9
1	408	$0{,}149_2$	390_9
2	452	$0{,}149_4$	391_4
1	509	$0{,}149_4$	391_4
2	554	$0{,}149_5$	391_6
1	597	$0{,}149_4$	391_4
2	626	$0{,}149_5$	391_6

En el trabajo de Moser ya citado (5), se dan los valores de la c.c.a. del benceno a distintas temperaturas, algunos de los cuales reproducimos a continuación:

t °C	λ_x
0	0,00002094
46	2942
100	4144

Si a partir de estos datos calculamos el aumento de λ por °C., entre 46 y 100° C., obtenemos el valor 0,00000022.



Si lo calculamos a partir de nuestros datos entre 81,$_7$ y 101,$_6$° C., obtenemos el valor 0,00000021.

Como vemos, hay una concordancia muy satisfactoria, sobre todo teniendo en cuenta que al aumentar la temperatura debe disminuir dicho valor. En cambio, entre el valor *absoluto* λ_x dado por Moser para 100° C. y el nuestro a 101,$_6$° C., hay una discrepancia considerable.

En la gráfica IV hemos representado los valores de λ_x para el benceno, con baños de etanol y agua, tomados de las tablas VIII y IX.

d) *Agua.*—Se han realizado dos series de medidas de agua con baño de etanol.

Para el cálculo de las c. c., λ_{rx} y λ_x, se utilizaron los siguientes valores de λ_{ra} y λ_a:

$$\lambda_{ra}, \text{ a la temperatura media de } 78,_5{}^\circ C = 0,260_0$$

$$\lambda_{a(78,_5\,^\circ C)} = 0,0000590\,(1 + 0,0026 \cdot 63,_5) = 0,0000687$$

En las tablas X y XI damos los valores de λ_{rx} y λ_x, calculados a partir de los datos de las dos series de medidas realizadas, respectivamente.

TABLA X

Conductividades caloríficas relativas y absolutas de vapor de agua, medidas con baño de etanol (t_m=79,$_3$° C) calculadas a partir de los datos de la primera serie de medidas

p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
17	$0,191_5$	506_0
49	$0,197_0$	520_6
77	$0,198_5$	524_5
149	$0,200_6$	530_1
261	$0,202_9$	562_8

TABLA XI

Conductividades caloríficas relativas y absolutas de vapor de agua, medidas con baño de etanol (t_m=79,$_3$° C), calculadas a partir de los datos de la segunda serie de medidas

p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
19	$0,191_7$	506_6
42	$0,195_9$	517_7
72	$0,197_3$	521_4
101	$0,198_5$	524_5
138	$0,199_7$	527_7
173	$0,200_4$	529_5
199	$0,200_8$	530_6
235	$0,201_6$	532_7
267	$0,202_0$	533_8

Se han realizado dos series de medidas de agua con baño de agua. Para λ_{ra} y λ_a se utilizaron los siguientes valores:

$$\lambda_{ra}, \text{ a la temperatura media de } 100,_2{}^\circ C. = 0,275_0$$

$$\lambda_{a\,(100,_2\,^\circ C)} = 0,0000590\,(1 + 0.0026 \cdot 85,_2) = 0.0000720$$

En las tablas XII y XIII se encuentran los valores de λ_{rx} y λ_x, calculadas a partir de los datos anteriores y los de las dos series de medidas realizadas, respectivamente.

TABLA XII

Conductividades caloríficas relativas y absolutas del vapor de agua, medidas con baño de agua ($t_m = 100,_8{}^\circ C$), calculadas a partir de los datos de la primera serie de medidas

p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
15	$0,201_9$	529_0
41	$0,209_8$	549_6
66	$0,211_6$	554_4
104	$0,213_7$	559_9
204	$0,215_8$	565_4
318	$0,217_2$	569_0
412	$0,218_7$	573_0
491	$0,219_3$	574_5
591	$0,220_6$	578_0

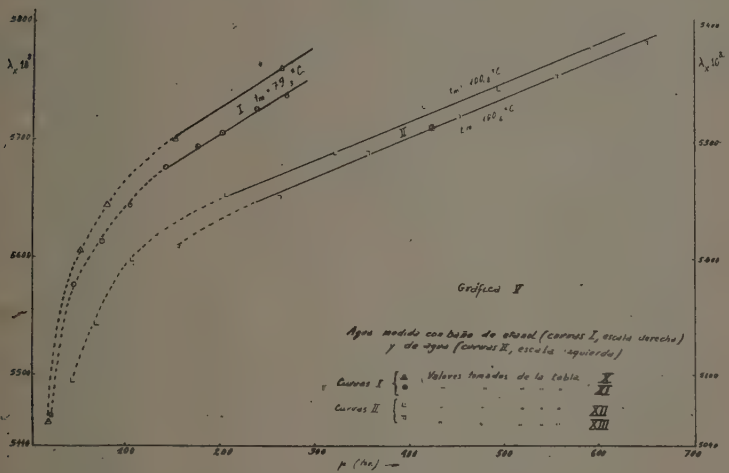
TABLA XIII

Conductividades caloríficas relativas y absolutas del vapor de agua, medidas con baño de agua ($t_m = 100,_6{}^\circ C$), calculadas a partir de los datos de la segunda serie de medidas

p (tor)	λ_{rx}	$\lambda_x \cdot 10^8$
152	$0,214_1$	560_6
259	$0,215_7$	565_1
352	$0,217_2$	569_0
448	$0,218_4$	572_2
552	$0,219_7$	575_6
648	$0,220_8$	578_5

En la gráfica V están representados los valores de λ_x, en función de la presión, correspondiente a las tablas X, XI, XII y XIII. Se observa en ella que las curvas $\lambda_{x/p}$ correspondientes a la misma temperatura del baño no coinciden. Esto es debido a pequeñas variaciones en la geometría del aparato; más concretamente, a pequeñísimas variaciones en la posición del hilo de platino por cabeceo de la pieza que le mantiene centrado en el interior del cilindro, la cual, por razones de aislamiento eléctrico, está sujeta por un pequeño tubo de vidrio, soldado con un cemento de litargirio y glicerina, al cilindro de medida.

No obstante, la pendiente de dichas curvas (rectas, en este caso)

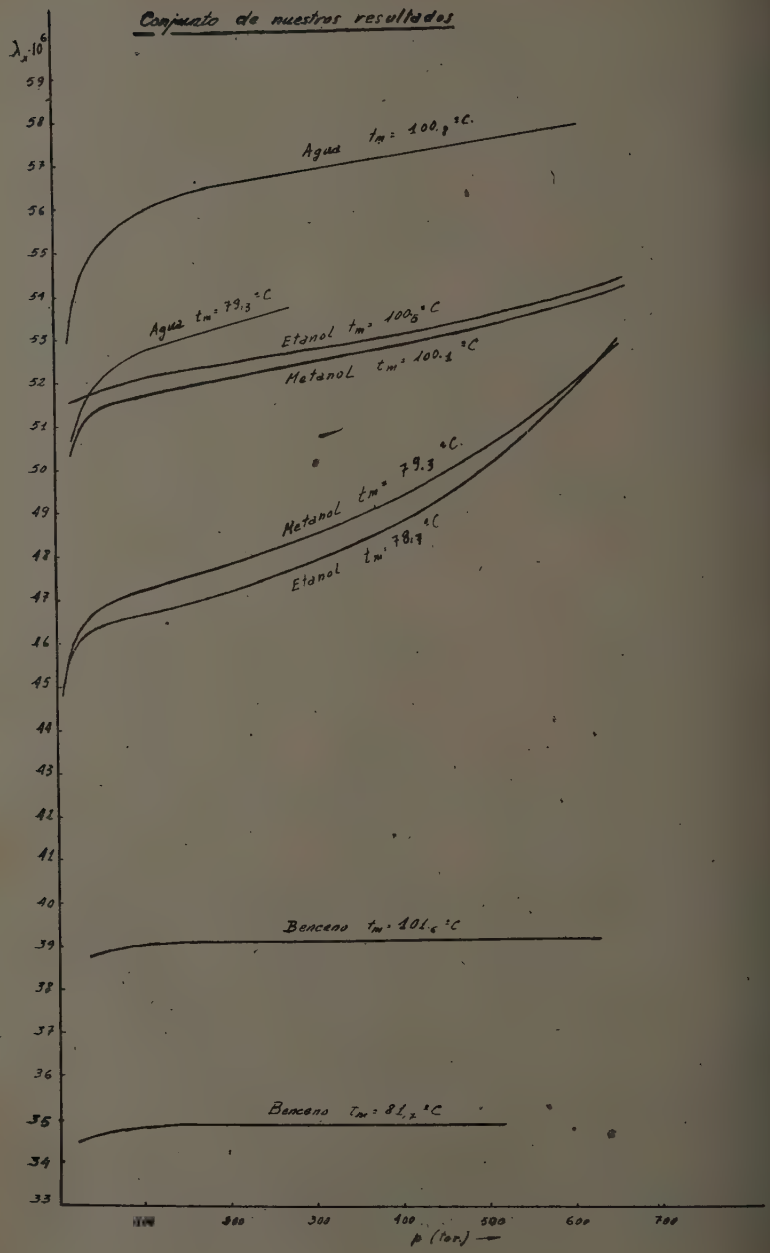


es sensiblemente la misma, lo que constituye el dato esencial para la posterior discusión de los resultados obtenidos.

En cuanto a los valores absolutos de las conductividades, consideramos de más garantía las correspondientes a las tablas X y XII, por haber sido realizadas estas series de medidas inmediatamente después de las determinaciones de λ_{ra} respectivas. Por ello, estos valores son los que se han adoptado para el agua en la gráfica VI, que reúne el conjunto de nuestros resultados para las cuatro sustancias medidas.

Es interesante volver a examinar brevemente a *posteriori* la precisión de las medidas realizadas, como garantía de la validez de los resultados cuantitativos obtenidos a partir de ellas y que serán

Gráfica VI


Conjunto de nuestros resultados
$\lambda_x \cdot 10^6$
59
58
57
56
55
54
53
52
51
50
49
48
47
46
45
44
43
42
41
40
39
38
37
36
35
34
33
Agua $t_m = 100.2$ °C.
Agua $t_m = 79.3$ °C
Etanol $t_m = 100.5$ °C
Metanol $t_m = 100.1$ °C
Metanol $t_m = 79.3$ °C.
Etanol $t_m = 78.7$ °C
Benceno $t_m = 101.6$ °C
Benceno $t_m = 81.2$ °C
300
400
500
600
700
p (torr)

expuestos en la comunicación II de este trabajo: Discusión de resultados.

A lo largo de las tablas y gráficos anteriores puede comprobarse que la precisión del uno por mil atribuída a las medidas en la parte metodológica se alcanza efectivamente en general, sobre todo para las determinaciones con baño de etanol y con sustancia problema de baja conductividad, como el benceno; esto último es lógico, ya que, cuanto menor sea λ, más elevada será la diferencia $R'-R''$ que figura en el denominador de la fórmula [2], con mayor exactitud se conocerá por consiguiente esta diferencia y mayor será también la precisión del valor de λ calculado a partir de ella. Sólo en algunas determinaciones aisladas crece el error hasta un dos por mil. La precisión atribuible a las curvas que aparecen en las gráficas y que por su trazado corresponden propiamente a valores medios o más probables, es desde luego mayor y puede estimarse superior al uno por mil en todos los casos. Tal precisión máxima accesible en este tipo de medidas, requiere un perfecto funcionamiento de todos los dispositivos del aparato empleado.

CONCLUSIONES

1.ª Se ha perfeccionado en ciertos detalles la metodología introducida por Senent, Vega y García de la Banda, basada en trabajos anteriores de Schäfer-Foz y de Foz-Senent, describiéndose las modificaciones introducidas y el manejo del aparato, apto para la medida de la conductividad calorífica relativa, en el intervalo de presiones 0-1 atm., de gases y vapores de sustancias cuyo punto de ebullición no exceda de unos 120° C.

El buen funcionamiento del aparato en cuestión se ha contrastado por medida de la conductividad calorífica del aire seco en los intervalos de presión y temperatura 0-1 atm. y 0-100° C., respectivamente.

2.ª La precisión lograda en las medidas de conductividad calorífica con el aparato descrito es del orden del uno por mil, máxima accesible en determinaciones de esta magnitud.

3.ª Se han medido con dicho aparato las conductividades caloríficas, λ, de vapores de metanol, etanol, benceno y agua, a 78° C. y 100° C., y en el intervalo de presión 0-650 tor., con objeto de in-

vestigar la dependencia de λ respecto de la presión en tales sustancias y las consecuencias de la misma.

Para el vapor de benceno, λ resulta ser independiente de la presión. Para el de agua crece linealmente con ésta, en concordancia con anteriores determinaciones de Milverton. Para los de los alcoholes aumenta con la presión según una curva cuya pendiente crece a su vez progresivamente.

La discusión de estos resultados será objeto de una nota posterior.

Madrid, octubre 1948.

Instituto de Química Física
«A. de G. Rocasolano».
Sección de Química Física Pura.

BIBLIOGRAFIA

(1) S. SENENT, A. DE VEGA y J. F. GARCÍA DE LA BANDA: Estos ANALES, **42** (1947), 539.
(2) K. SCHÄFER y O. R. FOZ: Estos ANALES, **38** (1942), 316; *Z. Fis. Chem.* (B), **52** (1942), 299.
(3) O. R. FOZ y S. SENENT: Estos ANALES, **39** (1943), 399; *Z. Phys. Chem.* (B), **58** (1944), 162.
(4) S. W. MILVERTON: *Proc. Roy. Soc. London* (A) **150** (1935), 287.
(5) E. MOSER: *Diss.* Berlín, 1913.
(6) D. S. DAVIS: *Ind. Eng. Chem.*, **33** (1941), 675.
(7) P. SCHUSCHPANOW: *J. Exp. Theoret. Physik*, **9** (1939), 875.
(8) P. SCHUSCHPANOW: *J. Exp. Theoret. Physik.*, **10** (1940), 674.
(9) N. B. WARHAFTIK: *Ber allruss. wärmetechn. Inst.* (1935). Nr. 12, 20.
(10) D. L. TINSROT y N. B. WARHAFTIK: *J. Tech. Phys.* (U.R.S.S.) **9** (1939), 461.
(11) D. L. TINSROT y N. B. WARHAFTIK: *J. Tech. Phys* (U.R.S.S.), **9** (1939) 63.
(12) D. L. TINSROT y N. B. WARHAFTIK: *J. Tech. Phys.* (U. R. S. S.), **10** (1940), 1063.
(13) LANDOLT: *Börnstein Erg.* III. 2.409.
(14) LANDOLT: *Börnstein Hw.* II. 1.308.
(15) LANDOLT: *Bösnstein Hw.* II. 1.304.
(16) A. EUCKEN: *Phys. Z.* **12** (1911), 1.101.

90. VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD CALORIFICA CON LA PRESION EN VAPORES DE METANOL, ETANOL, BENCENO Y AGUA. II. DISCUSION DE RESULTADOS, *por* O. R. Foz, M. Colomina y J. F. García Banda.

SUMMARY

A discussion is given of the results got in a previous work on the dependence between thermal conductivity and pressure in vapours of methanol, ethanol, benzene and water. The precedent Schäfer-Foz's theory on the subject is confirmed, together with the necessity on taking into account the pressure as a new factor in the study of thermal conductivity of real gases, even for technical purposes. The numerical values of the thermodynamical quantities describing the association's equilibrium between simples and doubles molecules have been calculated for the water's vapour, together with the two terms of the second virial's coefficient in this substance.

En una nota anterior (1) dimos los resultados de las medidas de variación de la conductividad calorífica con la presión en vapores de metanol, etanol, benceno y agua. En el presente trabajo se discuten los resultados allí consignados.

Dividiremos esta discusión en dos partes: A) Aspecto cualitativo y B) Aspecto cuantitativo.

A) ASPECTO CUALITATIVO

En las consideraciones siguientes nos referimos sobre todo a la gráfica VI, (1), que resume el comportamiento de λ en función de p y de T para los vapores de las cuatro substancias estudiadas por nosotros.

Por de pronto, se observa en dicha gráfica que los valores de λ dependen mucho de la complejidad molecular de las substancias respectivas: son mínimos para el C_6H_6, máximos para el H_2O e intermedios para el CH_3OH y el C_2H_5OH. Este comportamiento, que es el normal, se interpreta inmediatamente a partir de la expresión obtenida para λ, en primera aproximación, por la teoría cinética de los gases (2)

$$\lambda = 1/3 {}^1N \Lambda \bar{c}\ c_v \qquad [1]$$

donde ^1N es el número de moléculas por unidad de volumen, Λ su recorrido libre medio, $\bar{c}$ su velocidad media y c_v su capacidad

calorífica (calor molar dividido por el número de Avogrado). Al aumentar la complejidad molecular, ${}^1N$ permanece invariable para unas condiciones determinadas de presión y temperatura, pero $\bar{c}$ disminuye en virtud del principio de equipartición de la energía; también disminuye Λ, puesto que viene dada por la expresión $\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,{}^1N\,\pi\,\sigma^2}$, donde σ representa el diámetro molecular; en cambio c_v aumenta, pero este incremento no basta en general para compensar los decrecimientos multiplicados de $\bar{c}$ y Λ, con lo que λ disminuye en definitiva. Resulta instructivo considerar la influencia de c_v en el comportamiento relativo de λ observado para CH_3OH y C_2H_5OH en función de la temperatura: a 79° C., el metanol conduce algo mejor que el etanol, de acuerdo con su mayor sencillez molecular, pero a 100° C. ocurre lo contrario; ello se debe, a que, para estas dos substancias, las diferencias de Λ y $\bar{c}$ son pequeñas y permanecen casi invariables al aumentar T, mientras que c_v es mayor para el etanol que para el metanol y, sobre todo, crece más de prisa con T, en virtud de la mayor complejidad de la molécula, dando lugar a la inversión observada para los valores de λ.

Se comprueba también en la gráfica VI que, para una misma substancia, λ crece con T, comportamiento normal asimismo y que se justifica inmediatamente a la vista de la expresión [1], puesto que al aumentar T permanece invariable el producvto ${}^1N\Lambda$ y en cambio crece mucho el $\bar{c}\,c_v$.

Hasta aquí se trata de hechos clásicos bien conocidos, pero la situación cambia si, aparte de la posición relativa de las curvas en la gráfica VI, se considera el hábito de las mismas por encima de unos 100—150 tor., ya que la caída sistemática de λ para bajas presiones es otro hecho conocido, general para todos los gases y sin relación alguna con el objeto de nuestro trabajo (3): Para el benceno aparecen rectas horizontales; para el agua, rectas con pendiente positiva; y para los alcoholes, curvas con pendiente también positiva y tanto más pronunciada cuanto más elevada es la presión y más baja la temperatura. Dicho de otro modo: λ es independiente de p para el benceno; varía linealmente con ella para el agua; y según una función complicada, para los alcoholes. La interpretación de estos resultados es inmediata según la teoría de Schäfer y Foz (3): en las condiciones estudiadas, el vapor de

benceno no está asociado, el de agua contiene moléculas dobles en equilibrio con las simples, y los de los alcoholes contienen en equilibrio moléculas simples, dobles y múltiples.

Este resultado de conjunto, que estimamos constituye el fruto más importante de nuestro trabajo, es notable por su sencillez y rotundidad y encierra consecuencias muy interesantes. Por de pronto, la precisión de las medidas no permite abrigar duda alguna acerca de la realidad de los hábitos atribuídos a las curvas; la interpretación de dichos hábitos según las ideas de Schäfer y Foz es también directa e incontestable. Dichos investigadores establecen como hipótesis fundamental que la variación de λ con p en los gases reales no depende precisamente de la *imperfección* de tales gases, sino de su *asociación*; si ésta falta, faltará también aquélla, por muy real que sea el gas considerado. Pues bien: tal hipótesis encuentra una confirmación categórica en el resultado obtenido para el benceno, cuya λ es independiente de p a la propia temperatura de ebullición de la substancia, es decir, en condiciones de máxima realidad o imperfección del gas. El desarrollo matemático de las ideas de Schäfer y Foz a partir de esta hipótesis perfectamente comprobada, es sencillo y claro, vincula la proporcionalidad entre λ y p a la existencia de un equilibrio entre moléculas simples y dobles en el gas que la presente; éste es, según nuestras medidas y las de Milverton (4), el caso del vapor de agua a presiones del orden de la atmosférica. Tal resultado ofrece gran interés, en sí mismo y por las analogías de constitución entre el agua y los alcoholes. En efecto, sabido es que la asociación molecular por puentes de hidrógeno en el agua líquida resulta sumamente intensa y compleja, hasta dar lugar a la formación de una estructura cuasicristalina exaltadísima, tipo cuarzo a la temperatura ordinaria, en la que cada molécula de agua se liga tetraédricamente a cuatro vecinas (5); aunque la vaporización lleva siempre consigo una pérdida muy grande de asociación molecular, podría conjeturarse que algo de la compleja asociación del agua líquida persistiese en el vapor; sin embargo, nuestros resultados confirman con los de Milverton, que el vapor de agua a la presión ordinaria sólo contiene prácticamente moléculas dobles además de las simples, como en el caso del cloruro de etilo (3), anhídrido sulfuroso (6) y otras substancias que dan líquidos mucho menos complejos. Por el contrario, los alcoholes, cuya analogía de constitución con el agua es tan conocida y utilizada en la interpretación

de numerosas propiedades de los primeros, presentan asociación múltiple en sus vapores, según resulta de nuestras medidas de λ en función de p. La validez de esta consecuencia puede comprobarse de un modo sencillo mediante la consideración siguiente: todo aumento de presión sobre un vapor asociado lleva consigo, en virtud de leyes físicoquímicas elementales, un aumento del grado de asociación, que se traduce en un aumento de λ según las ideas de Schäfer y Foz; mientras tal aumento de asociación sólo conduzca prácticamente a un incremento de la proporción de moléculas dobles, el incremento de λ será proporcional a p; pero, para presiones superiores (cuyo valor absoluto depende de la naturaleza de la substancia considerada), además de aumentar la proporción de moléculas dobles se forma un número considerable de moléculas múltiples, con lo que el incremento correspondiente de λ deja de ser proporcional a p y la gráfica λ/p se convierte en una curva de pendiente cada vez mayor, que es, precisamente, lo que se observa en los alcoholes estudiados por nosotros. El fenómeno resulta mucho más acusado a 79° C. que a 100° C., porque a temperatura menor la asociación (fenómeno exotérmico) es más intensa; ello da lugar a que las curvas correspondientes a las dos temperaturas indicadas se aproximen a medida que p crece, y llegarían, sin duda, a cortarse para una presión de 700—750 tor. Desgraciadamente, nuestro aparato no permite de momento efectuar medidas a tal presión, y por ello hemos de limitarnos a predecir, dejando para más adelante su comprobación experimental, el hecho notabilísimo de que, en pugna con las ideas hoy unánimemente admitidas, *la conductividad calorífica de ciertos gases asociados puede aumentar al disminuir la temperatura, para un valor adecuado de la presión.*

Aparte de esta paradójica posibilidad, resulta sugestiva la interpretación de algunas otras particularidades de la gráfica VI, v. gr., la convergencia de las curvas para metanol y etanol a 79° C. A esta temperatura, el segundo alcohol se encuentra en su punto de ebullición y el primero unos 14 grados por encima del suyo; por otra parte, es bien conocido que los estados de las substancias son, aproximadamente, correspondientes en el punto de ebullición. Por lo tanto, a 79° C. deberán hallarse más asociados los vapores de tanol que los de metanol y ser mayor la pendiente de su curva de variación de λ con p, lo que explica la convergencia comentada.

Conviene también subrayar que la dependencia de λ respecto de p en los vapores de ciertas substancias asociadas no puede, en modo alguno, considerarse despreciable en primera aproximación. Así, para el etanol a 79° C. el valor de λ a 650 tor. es superior en un 13 % al correspondiente a 150 tor., según resulta de nuestras medidas. La importancia de la asociación como clave del fenómeno resalta de un modo contundente en la gráfica VI al comparar las curvas para el etanol y el benceno a 80° C., temperatura prácticamente de ebullición de ambas substancias y para la cual debieran ser correspondientes sus estados, a pesar de lo cual resulta acusadísima la diferencia de comportamiento de λ en función de p por tratarse de un compuesto normal y otro asociado.

Tales hechos ofrecen no sólo interés teórico o especulativo, sino práctico. La conductividad calorífica de los gases es una magnitud de gran importancia técnica y, en consecuencia, diversos autores han propuesto ábacos que permitan obtener cómodamente sus valores a diversas temperaturas. Así lo hace, v. gr., Davis (7), para un grupo de substancias entre las que se encuentran, precisamente, el metanol, etanol y benceno; es obvio que tales ábacos, en los que se desconoce la influencia de p sobre λ, carecen de validez y aún de sentido para los dos primeros cuerpos mencionados. De modo análogo, habría que revisar el concepto de ser λ función creciente de T para todos los gases y en todas las condiciones, concepto que se maneja sin vacilación en la bibliografía existente hasta la fecha. En conjunto, la influencia de p sobre λ en los gases se halla casi sin investigar, y los pocos trabajos en que aparece este tema (fuera de los de Milverton y de los demás ya citados como antecedentes de esta nota) no plantean propiamente el problema o se refieren a condiciones extremas sin interés para nuestro objeto; así ocurre, v. gr., en un artículo muy reciente de Comings y Nathan (8) referente al comportamiento de la λ de ciertos gases *normales* en función de T y de p para una región de presiones del orden de 10^2 atm.

Concretamente, la asociación molecular de los gases como causa de la variación de λ con p sólo ha sido considerada hasta ahora por Schäfer-Foz y sus colaboradores. El interés de la cuestión es, sin embargo, muy considerable y merece la continuación de tales investigaciones, según se deduce de los anteriores resultados y de los de carácter cuantitativo que exponemos a continuación.

B)—ASPECTO CUANTITATIVO

En (3) y (6) se calculan, a partir de la dependencia lineal entre λ y p los valores de las principales magnitudes características del equilibrio entre moléculas sencillas y dobles para los vapores de C_2H_5Cl y SO_2. Vamos a aplicar el mismo tratamiento al vapor de H_2O a partir de nuestras medidas y de las de Milverton para la λ de dicha sustancia, cuya dependencia respecto de p resulta ser también lineal según hemos visto.

Basándonos en las rectas I de la gráfica V (1), calculamos los parámetros de la ecuación $\lambda = \varphi\ (p)$ *para p expresada en atm.*; los datos experimentales corresponden con gran precisión a la ecuación lineal

$$\lambda_{(79,3\,°C)} = 5{,}22_6(1 + 0{,}0756p).10^{-5} \text{ cal/grad. cm. seg.} \qquad [2]$$

del mismo modo, para las rectas II de la misma gráfica, hallamos la ecuación

$$\lambda_{(100,8\,°C)} = 5{,}58_4(1 + 0{,}0457\ p)10^{-5} \text{ cal/grad. cm. seg.} \qquad [3]$$

Según Schäfer y Foz (3), si llamamos δ al coeficiente de p en las ecuaciones [2] y [3], C_{v_1} al calor molar a volumen constante de las moléculas simples, W_p al calor molar de asociación a presión constante y W a la media geométrica de W_p y W_s se cumple la relación

$$\frac{\partial \ln \delta}{\partial T} = -\frac{W p}{RT^2} + \frac{\dfrac{0{,}824}{C v_1 W}\cdot\dfrac{d W}{d T} - \dfrac{0{,}824}{T C v_1} - \dfrac{0{,}412}{C^2 v_1}\cdot\dfrac{d C v_1}{d T}}{\dfrac{0{,}412}{C v_1} - \dfrac{0{,}388\, RT^2}{W^2}} \qquad [4]$$

Esta es una expresión aproximada, cuya validez exige que el grado de asociación sea pequeño. Vamos a utilizarla para calcular W_p lo cual requiere conocer los valores de todas las demás magnitudes que en ella intervienen, en particular los de

$$\frac{d W}{d T},\quad C v_1 \quad \text{y} \quad \frac{d C v_1}{d T}$$

En cuanto al primero, podemos calcularlo a partir de la ley de Kirchhoff y del hecho de que el calor molar de Cv_2 de las molécu-

las dobles es doble que el Cv_1 de las sencillas, supuesto despreciable el aumento del calor molar de aquéllas por efecto de la disociación; resulta así $\frac{dWv}{dT}=0$ y $\frac{dWp}{dT}=2$, con lo que podemos considerar $\frac{dW}{dT}=1$ cal/grado. Como valor de Cv_1 tomamos el que resulta de sustituir en la ecuación empírica

$$Cv=7{,}266-0{,}00763\ t+0{,}00001261\ t^2+0{,}08401\cdot t^3 \qquad [5]$$

propuesta para el vapor de agua a 1 atm. por Shilling (9), el valor $t=90°$ C., medio del intervalo definido por las temperaturas correspondientes a las ecuaciones de λ [2] y [3]; obtenemos de este modo $Cv_{1\,(90°\,C)}=6{,}67_8$. El cálculo de $\frac{dCv_1}{dT}$ lo efectuamos también a partir de [5], para lo que basta derivar dicha expresión y sustituir en la derivada el valor $t=90°$ C., con lo que resulta $\frac{dCv_1}{dT}=-0{,}005457$. El signo negativo de esta magnitud no es de extrañar en un gas real como el vapor de agua para nuestras condiciones de presión y temperatura.

Si se tiene en cuenta, por otra parte, que el valor de W ha de ser de algunas Kcal/mol., por corresponder este orden de magnitud a las energías de enlace por puentes de hidrógeno, pueden comprobarse que el valor del segundo término del segundo miembro de [4] es despreciable en primera aproximación respecto del primero, lo cual nos permite calcular Wp, también en primera aproximación, a partir de la fórmula

$$\frac{\partial \ln \delta}{\partial dT}=-\frac{Wp}{RT^2}$$

sustituyendo en ella incrementos diferenciales por finitos. Con los valores de δ y T correspondientes a las ecuaciones [2] y [3] y adoptando para T en la última escrita el valor 363° K, media del intervalo en cuestión, se obtiene $Wp\simeq 6.200$ cal/mol. Calculamos ahora el valor del segundo término del segundo miembro de [4] y, mediante esta misma ecuación, obtenemos en segunda aproximación

$$Wp=5.020 \text{ cal/mol.}$$

en el intervalo $79{,}_3$—$100{,}_8$°C.

Según se demuestra en [3]. podemos calcular ahora el valor de la Kp correspondiente al equilibrio de asociación mediante la fórmula

$$\log Kp = \log\left(\frac{0{,}412\,W^2}{RT^2\,C v_1} - 0{,}388\right) - \log \delta \qquad [6]$$

que aplicada a las temperaturas $79{,}_3°$ C. y $100{,}_8°$ C. da, por utilización de los correspondientes valores de δ tomados de [2] y [3],

$$Kp_{(79{,}_3\,°C)} = 77{,}_0\,; \quad Kp_{(100{,}_8\,°C)} = 112{,}3$$

Podemos ahora hallar una expresión que nos permita calcular Kp para cualquier temperatura dentro de un intervalo razonable de la misma en el que sea plausible considerar constante la Wp de la conocidísima ecuación

$$\log Kp = -\frac{Wp}{4{,}57\,T} + C$$

Para ello nos basta hallar el valor de la constante C, lo que podemos hacer a partir de los valores de Kp ya calculados. Resultan así para C los valores $4{,}97_5$ y $4{,}99_0$, cuya media nos permite escribir

$$\log Kp = -\frac{5020}{4{,}57\,T} + 4{,}98 \qquad [7]$$

ecuación que puede considerarse aproximadamente válida en un intervalo de 325-400° K.

La sencilla relación

$$\alpha = \frac{2\,p}{Kp} \qquad [8]$$

válida para valores pequeños del grado de asociación α, permite calcular este último una vez conocida Kp. Así, para $p=1$ atm. resulta a las temperaturas de nuestras experiencias

$$\alpha_{(79{,}_3\,°C)} = 0{,}026_0\,; \quad \alpha_{(100{,}_8\,°C)} = 0{,}017_8$$

Conocemos, pues, cuantitativamente, en primera aproximación, todas las magnitudes fundamentales que definen el equilibrio $2H_2O \Longleftrightarrow (H_2O)_2$ en el vapor de agua en los intervalos respecti-

vos de p y T 0,1—1 atm. y 325—400° K, tal como se obtienen a partir de nuestras medidas de λ. Antes de comentar estos resultados vamos a calcular los correspondientes a las medidas de Milverton.

Escogemos para ello las rectas dadas por Milverton (4) para las relaciones entre λ y p en el vapor de agua a las temperaturas de $84,_2$ y $95,_1$° C.; estas temperaturas quedan comprendidas entre las correspondientes a nuestras medidas, como conviene para la comparación de resultados. Las ecuaciones calculadas por nosotros para dichas rectas son las siguientes (p expresada en atm.):

$$\lambda(84,_2\,°\,C.) = 5,44_6(1+0,0925p).10^{-5} \text{ cal/grad. cm. se.}$$
$$\lambda(95,_1\,°\,C.) = 5,65_3(1+0,0718p).10^{-5} \quad »$$

Con los valores de δ y T correspondientes obtenemos en primera aproximación, por el mismo procedimiento que antes, $Wp = 6.100$ calorías/mol. Adoptamos para Cv_1 y $\frac{dCv_1}{dT}$ los mismos valores que en el cálculo de los datos de nuestras medidas, por ser prácticamente igual la medida del intervalo de temperaturas en ambos casos ($89,_7$ y $90,_0$° C., respectivamente) y obtenemos para Wp en segunda aproximación, mediante [4]

$$Wp = 4,900 \text{ cal/mol.}$$

Aplicamos ahora la ecuación [6] con los correspondientes valores de W y δ y obtenemos

$$Kp_{(84,_2\,°C)} = 57,_5\,; \quad Kp_{(95,_1\,°C)} = 71,_6$$

Por último, a partir de estos valores de Kp y de [8] calculamos para el grado de asociación a 1 atm. los valores

$$\alpha_{(84,_2\,°C)} = 0,034_7\,; \quad \alpha_{(95,_1\,°C)} = 0,027_9$$

Es muy interesante discutir, aunque sea brevemente, nuestros valores para Wp, Kp y α, así como los calculados para estas mismas magnitudes a partir de las medidas de Milverton. Ante todo, hay que considerar la precisión que cabe atribuir a tales valores, precisión desde luego pequeña. Sin entrar en un examen detenido de la cuestión sobre la base de la teoría de errores, puede estimarse, como consecuencia del detalle de los cálculos numéricos

efectuados, que errores de un dos por mil en los valores de λ los acarrean del 8 % en los valores de W_p. Nuestras medidas de λ para el agua no son las más precisas de nuestro trabajo, pues, según se indicó al discutir este punto, el error aumenta con el valor absoluto de dicha magnitud, bastante elevado para el agua como consecuencia de la sencillez de sus moléculas. Sin embargo, el perfecto paralelismo de las rectas de la gráfica V correspondientes a series de medidas distintas realizadas a la misma temperatura, da una gran seguridad en la obtención de los coeficientes δ que intervienen en el cálculo de W_p. Creemos que el error de que venga afectada esta magnitud será en todo caso inferior al 5 %; así, pues, aunque el valor numérico hallado para la misma es de 5020 cal/mol., sólo puede afirmarse que dicho valor asciende a unas 5.000 cal/mol. en números redondos. En cuanto a K_p, cuyo valor se calcula a partir del W_p, basta un error del 10 % en este último para que aquél resulte comprometido incluso en su orden de magnitud. Lo probable, por consiguiente, es que los valores hallados para K_p posean una sola cifra exacta (aunque los hayamos escritos con dos) y lo mismo puede decirse de los de α. Tal situación no resta en modo alguno interés a los resultados obtenidos, ya que cualquier otro de los métodos actualmente disponibles para la determinación de las magnitudes en cuestión en substancias asociadas, las suministra con igual o mayor incertidumbre. En particular, el conocimiento de las energías de enlace de puentes de hidrógeno, que es lo que propiamente significa W_p en nuestro caso, se limita hoy a poco más que su orden de magnitud. En tales circunstancias ha de considerarse excelente la concordancia entre nuestro valor W_p (5000 cal/mol.) y el precedente de las medidas de Milverton (4900 íd.); pero además, la concordancia es muy satisfactoria con el valor 5.200 cal/mol. hallado por Swietoslawski y Bartoszewiczova (10) a partir de medidas de vaporización, y aun con el de 5.400 cal/mol. calculado por Foz y Vidal (11) mediante consideraciones basadas en datos experimentales del segundo coeficiente del virial; estos resultados, obtenidos por métodos totalmente independientes, autorizan a afirmar que la energía de asociación de las parejas de moléculas en el vapor de agua es algo superior a las 5 Kcal/mol. Queda así comprobada la validez de la medida de λ en función de p, en substancias asociadas por puentes de hidrógeno, para la determinación de energías de enlace de estos últimos, lo que suministra un nuevo méto-

do para el conocimiento de tales energías, tan estudiadas en la actualidad, y constituye, por consiguiente, uno de los aspectos más prometedores de nuestro trabajo

En cuanto a los valores de K_p y z, tanto los nuestros como los de Milverton son plausibles, ya que corresponden a lo previsible para vapores de substancias asociadas (6) y su variación con la temperatura es, además, la lógica. Por otra parte, la concordancia entre ambos grupos de resultados se limita al orden de magnitud, pues los valores de Milverton son sistemáticamente algo distintos de los nuestros en el sentido de una mayor asociación, sin que pueda decidirse de antemano cuáles merecen la preferencia. Sin embargo, las medidas de Milverton se prestan a ciertas objeciones, que vamos a formular a partir de los siguientes datos numéricos de temperatura, correspondientes a las dos series de determinaciones de λ utilizadas para nuestros cálculos:

Temperatura del baño		80.775° C.
» » alambre de calefacción ...	87.671°	»
	109,474°	»
» media del gas	84,33°	»
	95,14°	»

Lo primero que llama la atención en estos datos de Milverton es su elevado número de cifras, seguramente superior al real, ya que resulta muy difícil medir la temperatura de un termostato o de un hilo de platino con verdadera precisión de 0,001° y más difícil aún mantener constantes tales valores a lo largo de una serie de determinaciones de λ. Este detalle, que revela escaso criterio cuantitativo, puede ser indicio de incertidumbre en el subsiguiente cálculo de otros datos numéricos; y, en efecto, las temperaturas medias atribuídas al gas (a las que también sobran cifras) resultan poco plausibles dadas las condiciones experimentales de la medida. Es probable que las temperaturas medias reales sean más próximas a la del baño y, por consiguiente, más bajas; y ello, en mayor proporción para la de 95,14° C., puesto que en este caso el gradiente de temperatura entre hilo y baño es de cerca de 30°. De ser esto cierto, el ΔT que interviene en [4] para el cálculo de W_p sería inferior al supuesto y, por consiguiente, el valor de W_p resultaría superior al calculado anteriormente; es fácil ver que, en tal caso, las K_p calculadas a partir de W_p mediante [6] resultarían mayo-

res y, por tanto, menores las α. Todos los valores procedentes de los datos de Milverton se aproximarían entonces a los nuestros. Un motivo para atribuir mayor garantía a estos últimos consiste en el hecho de ser mucho menor en nuestro caso el gradiente de temperatura entre el hilo y el baño (véase (1), tabla III, v. gr.), con lo que disminuye el error en el cálculo de la temperatura media del gas.

Réstanos ocuparnos, a propósito del vapor de agua, de la cuestión referente al valor relativo de los dos términos de su segundo coeficiente del virial. Según puede verse, v. gr., en (2), el valor del segundo coeficiente del virial, B, viene dado en primera aproximación por la suma de dos términos,

$$B = B_1 + B_2 \qquad [9]$$

de los que B_1 corresponde a las fuerzas de dispersión (van der Waals-London) y puede expresarse por la fórmula de Callendar,

$$B_1 = b - \frac{a}{T^{1,5}} \qquad [10]$$

mientras que B_2 depende de las fuerzas de asociación molecular y viene dado, siempre que α sea pequeño, por la relación

$$B = -\frac{RT}{Kp} \qquad [11]$$

Determinados experimentalmente los valores de B a varias temperaturas y calculados los de B_2 a partir de los valores de Kp, pueden obtenerse mediante [9] los de B_1; la relación entre B_1 y B_2 constituye un índice muy interesante de la influencia respectiva de las fuerzas de dispersión y de asociación molecular sobre el carácter real del gas estudiado.

En el caso del vapor de agua, B puede obtenerse en $cm^3/gr.$ mediante la fórmula empírica

$$B = 1{,}89 - \frac{2641{,}6}{T} \cdot e^{\frac{1.858.10^5}{T^2}} \qquad [12]$$

propuesta por Keyes (12) como consecuencia de sus determinacio-

nes experimentales de esta magnitud a partir del efecto Joule-Thomson. En la segunda columna de la tabla I figuran los valores calculados por nosotros para B mediante esta fórmula en el intervalo de temperaturas 350-400° K. (que comprende al de nuestras medidas de λ), transformados en cm^3/mol. La tercera columna de dicha tabla contiene los valores de B_2 calculados mediante [7] y [11]. Los valores de B_1 que figuran en la cuarta vienen dados, simplemente, por la diferencia $B-B_2$. En la quinta aparecen los valores B_1 Call. calculados para B_1 mediante la fórmula de Callendar [10], del siguiente modo: se adopta para el parámetro b de la misma (covolumen) el volumen molar del agua líquida en las proximidades del punto de fusión, que es de 18 cm^3, y se determina a por tanteo ($a=1{,}41\,.\,10^6$) de tal modo que la fórmula de Callendar reproduzca lo mejor posible los valores de B_1 hallados como diferencia de B y B_2. Por último, en la columna sexta aparecen las diferencias B_1-B_1 Call., que indican hasta qué punto son coherentes los valores de las restantes columnas y digna de crédito la relación hallada entre B_2 y B_1; tales diferencias resultan satisfactorias, dada la precisión, no superior a algunos cm^3, que cabe atribuir a los valores experimentales de B (13) y la poca exactitud con que la fórmula [12] reproduce tales valores experimentales por debajo de 400° K., según se hace constar en (14).

TABLA I

Valores de los diversos términos del segundo coeficiente del virial del vapor de agua ($cm^3/mol.$) para distintas temperaturas (° K)

T	$-B$	$-B_2$	$-B_1$	$-B_1$ Call	B_1-B_1 Call
353	$564{,}_8$	$377{,}_4$	$187{,}_4$	$194{,}_6$	$+7{,}_2$
358	$532{,}_6$	$346{,}_7$	$185{,}_9$	$190{,}_2$	$+4{,}_3$
363	$505{,}_0$	$319{,}_2$	$185{,}_8$	$185{,}_8$	0
368	$475{,}_8$	$294{,}_3$	$181{,}_5$	$181{,}_6$	$+0{,}_1$
373	$450{,}_9$	$272{,}_0$	$178{,}_9$	$177{,}_0$	$-1{,}_9$
382	$413{,}_7$	$237{,}_6$	$176{,}_1$	$171{,}_0$	$-5{,}_1$
391	$376{,}_2$	$209{,}_0$	$167{,}_2$	$164{,}_5$	$-2{,}_7$
400	$345{,}_9$	$185{,}_3$	$160{,}_6$	$158{,}_3$	$-2{,}_3$

Los valores numéricos de las restantes columnas de la tabla resultan muy plausibles para el vapor de una sustancia de las ca-

racterísticas del agua a temperaturas próximas a su punto de ebullición. Por de pronto, todos ellos son negativos, lo que indica que predominan las acciones atractivas sobre las repulsivas, como es lógico en tal zona. Los de B_1 resultan relativamente bajos, debido a que, entre moléculas tan sencillas como las del agua, las fuerzas de dispersión son débiles; además, varían poco con T, como corresponde a la naturaleza de tales fuerzas. En cambio, los de B_2 son mayores y disminuyen rápidamente al aumentar T, de acuerdo con lo previsible para acciones dipolares de asociación. Por último, se tiene siempre $B_2/B_1 > 1$, y dicha relación llega a valer aproximadamente 2 a 353° K.; según este resultado, el carácter real del vapor de agua en el intervalo de temperatura considerado, se debe más a su asociación molecular que a fuerzas intermoleculares de dispersión, lo cual se halla de acuerdo con cálculos teóricos de London (15) y Briegleb (16) acerca del valor relativo de los potenciales de orientación y dispersión en dicha sustancia.

Mucho más difícil es la interpretación cuantitativa de nuestros resultados para la λ del metanol y etanol. Aquí ya no son aplicables los desarrollos de Schäfer y Foz para el caso de variación lineal de λ con p, y su sustitución por otros adecuados a la asociación molecular múltiple es tarea ardua que no puede llevarse a cabo en plazo breve. Decidimos por ello relegar este problema a un examen posterior y terminar la presente nota con la breve reseña de los resultados de un ensayo de aplicación del tratamiento de Schäfer y Foz a la primera porción de las curvas λ/p para los alcoholes medidos.

Se observa en las gráficas II y III de (1), que dicha porción es casi recta entre unos 100 y 300 tor., sobre todo a 100° C., lo cual indica que la asociación del gas en esta zona de presiones produce principalmente moléculas dobles; sólo a presiones más elevadas aumenta lo suficiente la formación de moléculas múltiples para dar lugar el encorvamiento progresivo de las gráficas. Cabe, pues, ensayar para dicha porción casi recta el tratamiento anterior, con ánimo de obtener análogos resultados a los consignados para el vapor de agua.

Veamos los resultados de este ensayo para el etanol. Las ecuacio-

nes aproximadas de λ en función de p para la zona de presiones indicadas, son las siguientes:

$$\lambda_{(78,7\,°C)} = 4{,}58_4\,(1 + 109_5\,p)\cdot 10^{-5} \text{ cal/grad. cm. seg.}$$

$$\lambda_{(100,5\,°C)} = 5{,}16_3\,(1 + 0{,}055_1\,p)\cdot 10^{-5} \quad »$$

Con los correspondientes valores de δ y para la temperatura media de $362{,}_6°$ K., obtenemos en primera aproximación, por el mismo camino que para el vapor de agua, $W_p = 8.300$ cal./mol. Para calcular la segunda aproximación necesitamos, según vimos anteriormente, conocer los valores de Cv_1 y $\frac{d\,Cv_1}{d\,T}$ en el intervalo de temperaturas considerado, para los cuales son insuficientes los datos hallados en la bibliografía. A partir de las medidas de Regnault (17) y de Fiock-Ginnings-Holton (18) para Cp del etanol, hemos calculado como probables los valores

$$Cv_{1\,(89,6\,°C)} \simeq 13{,}6 \quad \text{y} \quad \left(\frac{d\,Cv_1}{d\,T}\right)_{(89,6\,°C)} \simeq 0{,}081$$

que resultan bastante plausibles para una molécula de 9 átomos a tal temperatura. Por aplicación de [4] obtenemos ahora:

$$W_p \simeq 5.500 \text{ cal./mol.}$$

que mediante [6] nos conduce a

$$K_{p\,(78,7\,°C)} = 31{,}_6\,, \qquad K_{p\,(100,5\,°C)} = 50{,}_7$$

y de aquí teniendo en cuenta [8], calculamos para 1 Atm.:

$$\alpha_{(78,7\,°C)} = 0{,}063_{,5}\,, \qquad \alpha_{(100,5\,°C)} = 0{,}039_4$$

El valor obtenido para W_p se halla en considerable desacuerdo con el consignado en la bibliografía para la energía de enlace en los puentes de hidrógeno en los alcoholes, que es de unas 8 Kcal/mol, tanto calculada a partir de datos referentes a calores de vaporización y de mezcla (19), (20) como mediante los relativos al segundo coeficiente del virial (11). Por consiguiente, también los valores hallados para K_p y α deben ser erróneos. Ello no es extraño, si se tiene en cuenta que: 1.°, hemos considerado despreciable la proporción de moléculas múltiples en la zona de presiones utilizada

para el cálculo; 2.°, hemos empleado en éste valores inciertos de Cv_1 y $\frac{dCv_1}{dT}$; 3.°, las fórmulas aplicadas sólo son válidas para grados de asociación pequeños, mientras que la elevada pendiente de las curvas λ/p correspondientes a 78° C. indica la existencia de una asociación considerable.

En el caso del metanol, los resultados del ensayo son aún peores y no merece la pena consignarlos con detalle. Ello ha de achacarse, principalmente, a la carencia de datos adecuados para la evaluación de Cv_1 y $\frac{dCv_1}{dT}$; en la bibliografía aparecen a este respecto valores tan extraños como el $Cp = 5{,}826$ cal./mol. hallado para el metanol en el intervalo de temperaturas 40-110° C. por Hiock-Ginnings-Holton (18), valor de apariencia absurda, puesto que, según es bien sabido, Cp asciende a 8 cal./mol. para los gases perfectos poliatómicos a baja temperatura, crece con T y es mayor para los gases reales que para los perfectos.

Llegamos así en la interpretación de los resultados de nuestras medidas de λ al límite impuesto por el estado de nuestros conocimientos actuales. El interés de lo logrado hasta ahora parece suficiente para justificar la continuación de estas investigaciones.

CONCLUSIONES

1.ª Se discuten los resultados experimentales acerca de la variación de la conductividad calorífica con la presión en vapores de benceno, agua, metanol y etanol, de los que dimos cuenta en una nota anterior y según los cuales para el vapor de benceno, λ resulta ser independiente de la presión; para el de agua crece linealmente con ésta, en concordancia con anteriores determinaciones de Milverton; y para los alcoholes aumenta con la presión según una curva cuya pendiente crece a su vez progresivamente.

2.ª La teoría desarrollada por Schäfer y Foz para la dependencia de λ respecto de p en los gases reales, según la cual dicha dependencia es efecto exclusivamente de la asociación molecular para presiones del ordén de la atmosférica, encuentra una confirmación categórica en el hecho de que la λ del vapor de benceno sea independiente de p a la propia temperatura de ebullición de la sustancia, no obstante la intensa realidad del gas en tales condiciones.

3.ª Dicha teoría interpreta cualitativamente los resultados obte-

nidos para el agua y los alcoholes en el sentido de existencia de asociación molecular en sus vapores. Esta asociación conduce a la formación de moléculas dobles en el caso de la primera sustancia, mientras que para las otras dos se producen principalmente moléculas múltiples, diferencia de comportamiento que contrasta con la analogía de otras muchas propiedades de tales compuestos.

4.ª La variación de λ con p aumenta en todos los casos al disminuir T, de acuerdo con el carácter exotérmico de la asociación molecular que la causa. Los detalles de este comportamiento en nuestras determinaciones para los alcoholes permiten afirmar la posibilidad de que, en ciertos gases y para determinadas condiciones de presión, aumente λ al disminuir T, contrariamente a lo establecido hasta ahora por la experiencia y la teoría.

5.ª Los anteriores resultados demuestran la necesidad de tener en cuenta la presión como nueva variable en el estudio general de λ para los gases, incluso con fines técnicos, por ser su influencia muy considerable en ciertos casos. Así, la λ del vapor de etanol a 78° C. aumenta en un 13 % desde 100 a 650 tor. (intervalo de 2/3 atmósferas). Por desconocer esta variable, carecen en ocasiones de validez y aún de sentido los ábacos propuestos por algunos autores para el cálculo de λ en función de T.

6.ª En el caso del vapor de agua, el tratamiento cuantitativo de la proporcionalidad entre λ y p desarrollado por Schäfer y Foz permite el cálculo del calor de asociación, W_p, correspondiente al equilibrio $2\,H_2O \rightleftharpoons (H_2O)_2$. Esta magnitud, que representa en realidad la energía de enlace de los puentes de hidrógeno responsables de tal asociación, resulta valer

$$W_p = 5_{,0}\ \text{Kcal./mol.}$$

en buena concordancia con los valores hallados para la misma por otros procedimientos. Tal resultado prueba que el estudio de λ en función de p suministra un nuevo método para la determinación de energías de enlace de puentes de hidrógeno.

7.ª A partir del valor hallado para W_p se han calculado, mediante las fórmulas de Schäfer y Foz, los de K_p y α para el equilibrio de asociación $2\,H_2O \rightleftharpoons (H_2O)_2$, con los siguientes plausibles resultados:

$$K_{p\,(79,3\,°C)} = 7_7\,(\text{Atm}); \quad \alpha_{(79,3\,°C;\,1\,\text{Atm})} = 0,02_6$$

$$K_{p\,(100,8\,°C)} = 11_2\ \text{»} \quad \alpha_{(100,8\,°C\,1\,\text{Atm})} = 0,01_8$$

Los valores calculados para estas magnitudes a partir de las medidas de Milverton son del mismo orden de magnitud, aunque ligeramente distintos y tal vez de menor garantía.

8.ª A partir de los vapores de Kp obtenidos para el vapor de agua, y de los consignados en la bibliografía para el segundo coeficiente del virial, B, de dicha sustancia, se han calculado los correspondientes a los términos B_1 y B_2 de esta última magnitud en el intervalo 350-400° K. Los resultados de este cálculo demuestran que, de acuerdo con lo previsible, el carácter real de dicho gas en las condiciones consideradas depende más de su asociación molecular que de las acciones intermoleculares de dispersión.

Madrid, octubre 1948.

Instituto de Química Física «A. de G. Rocasolano». Sección de Química Física Pura.

BIBLIOGRAFIA

(1) O. R. Foz, M. Colomina y J. F. García Banda: Estos Anales, **44** (1948), 1.055.
(2) A. Eucken: *Lehrbuch der chemischen Physik*, 2.ª ed II_1 (1943).
(3) K. Schäfer y O. R. Foz: Estos Anales, **38** (1942), 316; *Z. phys. Chem.* (B), **52** (1942), 299.
(4) S. W. Milverton: *Proc. Roy. Soc. London* (A), **150** (1935), 287.
(5) J. D. Bernal y R. Fowler: *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 515.
J. Morgan y B. E. Warren: *J. Chem. Phys.*, **6** (1938), 666.
(6) O. R. Foz y S. Senent: Estos Anales **39** (1943), 399; *Z. phys. Chem.* (B), **58** (1944), 162.
(7) D. S. Davis: *Ind. Eng. Chem.*, **33** (1941), 675.
(8) E. W. Comings y M. F. Nathan: *Ind. Eng. Chem.*, **39** (1947), 946.
(9) W. G. Schiling: *Landolt-Böornstein. Erg.* II, b, 1.219.
(10) Swietoslawski y Bartoszewiczowa: *C. R. Mens. Acad. Polon* (1931). Nos. 2, 6.
(11) O. R. Foz y J. M. Vidal: Estos Anales, **43** (1947), 964.
(12) F. G. Keyes, L. B. Smith y H. T. Gerry: *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* **70** (1936), 3.191; S. C. Collins y F. G. Keyes: íd., **72** (1938), 283.
(13) F. T. Hirschfelder: *J. Chem. Phys.*, **10** (1942), 201.
(14) W. H. Stockmayer: *J. Chem. Phys.*, **9** (1941), 398.
(15) F. London: *Z. Phys.*, **63** (1930), 245;
F. London: *Z. Phys. Chem.* (B), **11** (1930), 22.
(16) G. Briegleb: *Z. Phys. Chem.* (B), **23** (1933), 105.
(17) Regnault: *Landolt-Börnstein. Hw.* II, 1.275.
(18) E. F. Fiock, D. C. Ginnings y W. B. Holton: *Bur. Stand. Journ. Res.*, **6** (1931), 886.
(19) K. L. Wolf, Pahlke y Wehage: *Z. Phys. Chem.* (B), **28** (1935), 1.
(20) K. L. Wolf: *Trans. Faraday. Soc.*, **33** (1937), 179.

91. NUEVA REVISION DE LA DENSIDAD DEL Hg a 0° C., *por* T. Batuecas y J. I. Fernández Alonso.

RÉSUMÉ

Le procédé pycnométrique de précision, établi par l'un de nous (T. B.) en 1935, a été modifié en vue de pouvoir accomplir *toutes* les opérations de remplissage, calibrage et pesée du pycnomètre, avec celui-ci *vide d'air*.

La moyenne de sept calibrages concordants, faits avec de l'eau bidistillée et récemment bouillie, toutes corrections faites (y incluse celle dite *capillaire*, dont l'origine est dû à ce que les menisques d'eau et de mercure ont des courbures en sens inverse), fournit pour le volume du pycnomètre la valeur :

$$V = (25{,}4026 \pm 0{,}0001_1)\ \text{ml.}$$

D'autre part, la moyenne des 11 mesures effectuées pour la densité du Hg, a 0° C., conduit à la valeur.:

$$d^0{}_4 = (13{,}5955_6 \pm 0{,}0000_6)\ \text{gr./ml.},$$

en excellent acord avec celle précedemment obtenue à Compostela, par T. Batuecas et F. L. Casado, savoir :

$$d^0{}_4 = (13{,}5955_3 \pm 0{,}0000_4)\ \text{gr./ml.}$$

Las exigencias—cada vez mayores—que, en orden a la precisión de sus resultados, plantean las Ciencias Naturales exactas, hacen imprescindible someter a frecuente revisión los valores de las constantes físicas y químicas más utilizadas. Tal sucede con la densidad del Hg, a 0° C, magnitud que, por intervenir en la definición de la *atmósfera standard* y en muchas otras cuestiones, precisa conocer con la mayor exactitud posible. Nada, pues, tiene de extraño que, desde 1923, esta densidad haya sido objeto de tres importantes revisiones: Una, según el método hidrostático, debida a K. Scheel y Fr. Blankenstein (1) y otras dos—utilizando el método picnométrico—llevadas a cabo, de una parte, por Ph. A. Guye y T. Batuecas (2) y, de otra, por T. Batuecas y F. L. Casado (3).

En este último caso, las medidas fueron realizadas usando la técnica picnométrica de precisión, establecida por uno de nosotros (T. B.) en 1935, y cuyas ventajas principales son : *Impedir* el con-

(1) K. Scheel y Fr. Blankenstein.—*Z. f. Phys.*, 31, 202, 1925.
(2) Ph. A. Guye y T. Batuecas.—*J. Ch. phys.*, 20, 330, 1923.
(3) T. Batuecas y F. L. Casado.—«Bol. Univ. Santiago», N.° oct.-dic. 1935.—*J. Ch. Phys.*, 33, 41, 1936.

tacto del líquido picnométrico con ninguna otra sustancia que el vidrio; *eliminar* el aire disuelto, o adherido a las paredes del picnómetro, ya que este último se llena hirviendo constantemente el líquido a baja presión; en fin, *asegurar* el cierre hermético del picnómetro, con lo cual las pesadas pueden efectuarse con toda garantía. Las numerosas determinaciones de densidad, referentes a sustancias puras (sólidas o líquidas) y disoluciones (4), llevadas a cabo según este método, prueban, en forma concluyente, la excelencia del mismo. Con todo, su autor (T. B.) ha creído de interés modificar la técnica operatoria, en forma tal, que pudiera efectuarse el llenado, enrase y pesada del picnómetro *exento de aire*.

Mas, para comprobar si la innovación operatoria podía suministrar valores de precisión comparable a los obtenidos con el primitivo método, se decidió revisar—una vez más—la densidad del Hg, a 0° C, pues siendo conocida con notable exatcitud, por anteriores medidas (3), esta densidad constituía inmejorable punto de referencia. Apresurémonos a declarar, que los resultados obtenidos en la revisión demuestran la excelencia de la nueva técnica picnométrica, la cual—aparte las ventajas antes señaladas—tiene la no menos importante de *hacer innecesaria* la corrección debida al aire contenido en el picnómetro. Sin duda, tal corrección puede calcularse admitiendo que la atmósfera del Laboratorio, en que se opera, tiene determinada composición, pero como la hipótesis no corresponde a la realidad, y el cálculo de la masa de aire que ocupa el picnómetro, es sólo aproximado, ello ocasiona una *pequeña inseguridad* en los resultados. Ahora bien, al eliminar el aire, la corrección e inseguridad aludidas *se tornan despreciables*, ventaja ésta muy digna de tenerse en cuenta, pues bien sabido es que—en general—resulta preferible suprimir una corrección a calcularla.

Aun cuando en publicaciones anteriores (véanse citas bibliográficas 3 y 4) ha sido descrita, con detalle, la técnica picnométrica de precisión, usada desde 1935 en este Laboratorio, no estará de más exponer sucintamente la innovación operatoria, destacando—claro está—sus peculiaridades.

El picnómetro utilizado en las nuevas medidas sobre la densidad

---

(4) T. Batuecas y F. L. Casado.—Loc. cit.; *Zeitschr. phys. Chem.* (A), 181, 197, 1938; «Bol. Univ. Santiago». N.° oct.-dic. 1939.—T. Batuecas: *Zeitschr. phys. Chem.* (A), 182, 167, 1938; «Bol. Univ. Santiago». N.° oct.-dic. 1939.—T. Batuecas y J. I. Fernández Alonso: *Zeitschr. phys. Chem.* (A), 190, 272, 1942; «Revista Real Acad. Ciencias», 36, 66, 1942; «Bol. Univ. Santiago». N.° en.-jun. 1943.

del Hg, a 0° C (representado en el esquema de la fig. 1), era el mismo que había servido, con anterioridad, en numerosas determinaciones y designado como picnómetro I. Hagamos notar, sin embargo, que para adaptarlo a la nueva técnica de enrase en el vacío, se suprimió—por innecesario—el cono que, en el primitivo modelo, iba soldado sobre la llave. De esta suerte, enlazando el picnómetro al equipo de vacío, mediante un tubo en caucho grueso, el enrase

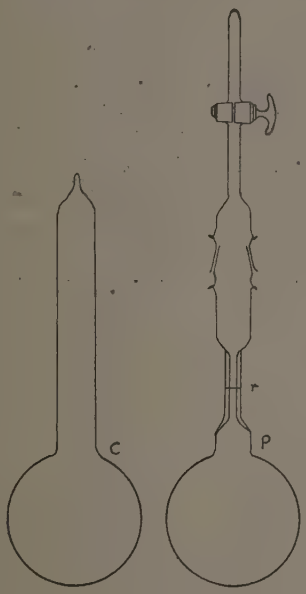


Figura 1

de los meniscos con el trazo circular, *r*—que delimita el volumen del aparato—puede lograrse con toda garantía.

Otro matracito (que aparece a la izquierda en la citada fig. 1), lastrado con mercurio, del mismo vidrio e igual volumen exterior que el picnómetro, servía de contrapeso. El ajuste de los volúmenes exteriores, a $\pm 0{,}2$ ml., se hizo por el método hidrostático.

CALIBRADO DEL PICNOMETRO

Luego de limpio con mezcla crómica algo caliente y bien lavado con agua destilada, el picnómetro se seca en corriente de aire (5), mediante el dispositivo—en vidrio soldado—que representa el esquema de la figura 2. Para ello, el dispositivo lleva dos conos esmeri-

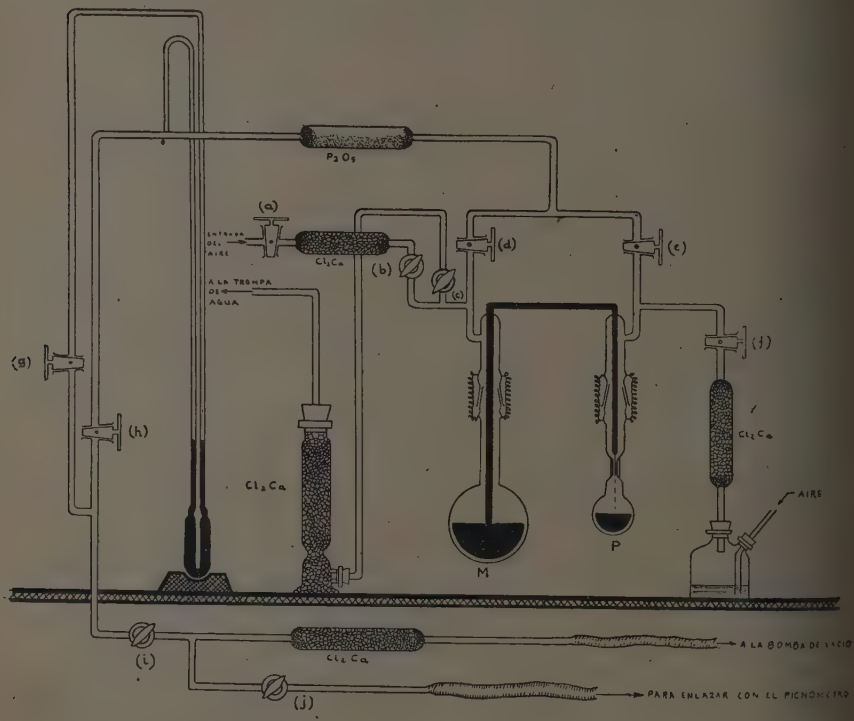


Figura 2

lados, en que se colocan el picnómetro, P, y el matraz depósito, M, éste con líquido picnométrico en exceso. Provisto de su capuchón bien engrasado (6) el picnómetro se vacía luego hasta presión baja (0,1 mm. o aún menos) y, por último, transcurrido algún tiempo, se pesa.

---

(5) Como puede verse en la figura 2, antes de su entrada en el picnómetro, el aire aspirado por la trompa de agua, atraviesa un lavador con ácido sulfúrico concentrado y un tubo con Cl_2Ca. Con ello se logra secar bien el picnómetro, el cual se calienta además suavemente para abreviar la operación.

(6) La grasa necesaria para ello debe ser pesada aparte, claro está.

El llenado del picnómetro con agua bidestilada (recién hervida y algo caliente) se lleva a cabo con el mismo dispositivo de la figura 2. A este efecto, una vez cerrados los accesos de aire y puesta en marcha la bomba de vacío, se hace hervir el agua—a baja presión y durante algún tiempo—en el matraz M. Luego se interrumpe la comunicación de éste con la bomba y, manteniendo abierta la llave (*e*)—que permite seguir vaciando el picnómetro—se deja entrar algo de aire a través de las llaves (*a*) y (*b*), mientras las (*c*) y (*d*) permanecen cerradas. De esta suerte, el agua—sin interrumpir su ebullición—penetra lentamente y continúa hirviendo hasta el final del llenado, asegurando con ello la expulsión del aire disuelto (o adherido al vidrio). Cuando el picnómetro está lleno muy por encima del capilar, se interrumpe la comunicación con la bomba rotatoria y, abriendo las llaves (*a*) y (*b*), se restablece la presión atmosférica en M y P; hecho lo cual, el picnómetro se traslada a un amplio embudo, donde rodeado de hielo puro y machacado, estaciona el tiempo necesario (unas dos horas), hasta que la posición del menisco en el capilar no varía, durante unos quince minutos. Luego se extrae con papel de filtro, bien limpio, el agua sobrante, haciendo que el menisco quede por debajo y próximo a la marca *r*, se limpia con benceno el cono picnométrico y se coloca el capuchón bien engrasado (7). Hecho el vacío de nuevo con la bomba rotatoria—a cuyo efecto se enlaza con ella el picnómetro mediante un tubo en caucho grueso—se procede al enrase definitivo del menisco (8), con todo cuidado; conseguido lo cual, se cierra el picnómetro, cuyo exterior, así como el contrapeso, se lavan con agua destilada; en fin, enjugados ambos con un paño limpio de hilo, se cuelgan en la vitrina exterior de la balanza, efectuando la pesada, transcurridas algunas horas.

Las pesadas del picnómetro vacío, o con agua, se han realizado con una balanza sensible, modelo Kaiser & Sievers (Hamburgo),

(7) Será casi innecesario advertir que, también ahora, la pequeña cantidad de grasa empleada debe pesarse con exactitud.

(8) La pequeña elasticidad de los aparatos en vidrio soplado—cuando son de pared delgada—hace que el picnómetro vacío se *contraiga* ligeramente, por efecto de la presión exterior. En su virtud, el menisco líquido asciende en el capilar, pero manejando con precaución la llave del picnómetro, se consigue evaporar el exceso de agua (mediante la bomba de vacío), hasta el enrase preciso con la marca *r*. Como se ve, el calibrado es más laborioso que cuando se trabaja a presión ordinaria, sobre todo con el agua o tolueno, líquidos que, aun a 0° C., suelen producir burbujitas en el capilar, cuando se los mantiene algún tiempo en el vacío.

la misma que había servido en numerosos trabajos de este Laboratorio sobre densidades gaseosas y picnometría ; dicha balanza, instalada en excelentes condiciones, alcanza la precisión de $\pm 0{,}02$ mgr., para un límite de carga de 500 grs. Se ha operado siempre por doble pesada, a carga constante y por oscilaciones, comprobando —en cada caso—la sensibilidad. Las pesas utilizadas eran una serie, fabricada por la Casa Scholl & Dupont (Ginebra) y contrastada por la «Oficina Federal de Pesos y Medidas» (Berna). En fin, para calcular la corrección de pesos al vacío, se anotó, cada vez : La altura barométrica, la temperatura en el interior de la balanza y el estado higrométrico del aire en el Laboratorio.

A continuación se indican, en el cuadro I, los valores—sin corregir—obtenidos (en siete calibrados) para el agua, á 0° C, que llenaba el picnómetro hasta la señal de enrase. También se consigna el error medio de pesada correspondiente a cada valor.

CUADRO I

Calibrados	Masa de agua, sin corregir y a 0° C, contenida en el picnómetro vacío
1.°	$(25{,}4029_5 \pm 0{,}0001_0)$ grs.
2.°	$(25{,}4034_4 \pm 0{,}0000_5)$ »
3.°	$(25{,}4034_8 \pm 0{,}0000_5)$ »
4.°	$(25{,}4031_4 \pm 0{,}0000_5)$ »
5.°	$(25{,}4028_8 \pm 0{,}0000_0)$ »
6.°	$(25{,}4029_8 \pm 0{,}0000_2)$ »
7.°	$(25{,}4027_2 \pm 0{,}0000_3)$ »

La media de las siete determinaciones precedentes

$$25{,}4030_8 \text{ grs.}$$

no representa, sin embargo, la capacidad absoluta del picnómetro, ya que debe sufrir antes las tres siguientes correcciones :

1.ª *De reducción al vacío,* corrección negativa que, en nuestro caso, vale :

$$-\frac{25{,}4031}{8{,}4} \times 0{,}00118_4 = -0{,}0035_8 \text{ grs.},$$

siendo 8,4 la densidad de las pesas (en latón platinado) utilizadas y $0{,}00118_4$ la masa media de 1 cm^3 de aire, en las condiciones operatorias.

2.ª *De la relación entre las densidades del agua a 4° y 0° C*; como el cociente de ambas densidades vale: $\frac{1{,}000000}{0{,}999868} = 1{,}000132$, esta corrección, evidentemente positiva, tiene por valor:

$$+25{,}4031 \times 0{,}000132 = +0{,}0033_5 \text{ grs.}$$

3.ª *Corrección de capilaridad;* esta última que, uno de nosotros (T. B.), en trabajo anterior (9) ha demostrado era necesario tener en cuenta, cuando la densidad del Hg se determina picnométricamente, debe su origen al hecho de que, mientras el agua —por mojar el vidrio—forma meniscos cóncavos, el mercurio—por no mojar—los forma convexos. En su virtud, la masa de agua que se pesa no es exactamente la que llena el picnómetro hasta el enrase, sino *ligeramente* mayor: por el contrario, en el caso del mercurio, al efectuar el enrase, queda vacío el pequeñísimo volumen comprendido entre el enrase y el menisco convexo. Así, pues, al calcular la densidad del mercurio, el volumen a tener en cuenta no será exactamente el de los calibrados con agua, sino otro *algo menor,* que se obtiene restando los dos pequeñísimos volúmenes aludidos.

Ahora bien, no existiendo medidas de volúmenes correspondientes á meniscos de agua o mercurio en tubos capilares, hay que recurrir al cálculo. Suponiendo que los meniscos de agua y mercurio tengan la forma de segmentos esféricos (hipótesis—claro está—sólo aproximada, pero suficiente por tratarse de tubos capilares), la corrección que nos ocupa—y a la cual hemos llamado (9) *de capilaridad*—puede calcularse conociendo el radio r del capilar y la flecha h del menisco. En efecto, como cada uno de los volúmenes aludidos, v_1 y v_2, es diferencia entre el volumen de un pequeño cilindro y el de un segmento esférico, puede verse, con facilidad, que la fórmula aplicable, en uno y otro caso, es

$$v = \frac{\pi}{2} \cdot h \cdot \left(r^2 - \frac{h^2}{3} \right),$$

(9) T. BATUECAS y F. L. CASADO.—*Rev. Real Acad. Ciencias,* Madrid, 39, 1945.

en que r designa el radio del capilar picnométrico y h la altura de la flecha.

El radio se determinó—en la forma usual—pesando el mercurio que, a la temperatura ambiente, ocupaba una cierta longitud del capilar, longitud medida con el catetómetro. Como los detalles experimentales fueron consignados en el trabajo ya citado (9), aquí sólo diremos que la media de dos determinaciones, muy concordantes, dió para el radio del capilar: $r = 0{,}64_5$ mm.

En cuanto a las flechas de ambos meniscos (de agua y mercurio) se midieron también con el catetómetro, usando el mismo capilar picnométrico y operando en condiciones análogas a como se efectuó el enrase; es decir, manteniendo una presión muy baja sobre los meniscos. Para el agua se procuró, además, que las paredes del capilar estuvieran *secas* (10), por encima del menisco. La media de seis observaciones dió para la flecha, en el caso del agua: $h_1 = 0{,}21$ milímetro, mientras que con el mercurio, el valor medio de otras seis observaciones dió para la flecha: $h_2 = 0{,}19$ mm. Con estos datos se calcula para los pequeños volúmenes en cuestión: $v = 0{,}00013$ ml. y $v_2 = 0{,}00012$ ml. En su virtud, la *corrección de capilaridad*, también substractiva (11), tiene por valor:

$$v_1 + v_2 = 0{,}00025 \text{ ml.}$$

La capacidad absoluta del picnómetro (única que interviene en el cálculo de la densidad del mercurio a 0° C) se obtiene, añadiendo al valor medio de los calibrados, las tres correcciones citadas, cada una con su signo, claro está. De esta suerte resulta, en definitiva, para dicha capacidad absoluta:

$$V = 25{,}1030_8 - 0{,}0035_8 + 0{,}0033_5 - 0{,}0002_5 = \underline{(25{,}4026_0 \pm 0{,}0001_1)\text{ ml.}}$$

Haremos notar que el error medio anterior se ha calculado tomando por base los valores del cuadro I. Ellos muestran que la mayor diferencia entre dos medidas aisladas es de 1/33425, o bien $3 \cdot 10^{-5}$, y respecto a la media general de 1/63508, o bien $1{,}6 \cdot 10^{-5}$.

(10) Si las paredes del capilar están *mojadas* por encima del menisco, los valores de las flechas son entonces más altos.

(11) Es evidente que, sólo para el mercurio, la corrección de capilaridad tiene valor apreciable; para los demás líquidos picnométricos (tolueno, xileno o disoluciones acuosas) la corrección, en cambio, debe ser *prácticamente despreciable*, pues siendo también cóncavos los meniscos, la diferencia entre los volúmenes pequeñísimos, a tener en cuenta, será entonces casi nula.

La *desviación standard* de una medida aislada, definida por la fórmula: $s = \left(\frac{\Sigma d^2}{n}\right)^{1/2}$ —en que n designa el número de valores y Σd^2 la suma de cuadrados de las diferencias—vale $2{,}6 \cdot 10^{-4}$, en tanto que el error medio sobre la media general, calculado según la fórmula: $\varepsilon = \left[\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}\right]^{1/2}$, tiene por valor $1{,}1 \cdot 10^{-4}$; éste ha sido el adoptado.

Deseamos llamar la atención sobre el hecho de que la capacidad absoluta del picnómetro I, ahora obtenida, sea *inferior* a la hallada, en 1935, mediante la técnica de enrase en el aire. Mas justamente así debía acontecer, pues dada la elasticidad del vidrio soplado, la presión externa hará que el picnómetro se contraiga ligeramente, cuando en su interior reina el vacío. Destaquemos, asimismo, que el error medio, sobre la capacidad absoluta, resulta ahora mayor que cuando el aparato se calibró utilizando la primitiva técnica. Ello parece indicar que, aun extremando los cuidados, la nueva técnica no da resultados tan concordantes como la técnica de enrase en el aire. Sin embargo, como ambas son de indudable precisión, sólo las circunstancias decidirán—en cada caso—cuál de ellas resulta más apropiada.

DENSIDAD DEL MERCURIO

Nuestras presentes medidas se han llevado a cabo operando con el mismo mercurio de Almadén que, bien purificado por vía química y luego destilado en el vacío por T. Batuecas y F. L. Casado, sirvió a estos autores, en 1935, para determinar la densidad a 0° C. Como los detalles de la purificación han sido ya expuestos en el trabajo correspondiente (3), parece innecesario insistir de nuevo aquí. Indicaremos tan sólo que, de las 8 fracciones recogidas en la destilación del Hg, sólo las números 5, 6 y 8 han sido utilizadas en las medidas actuales.

Agregaremos que, el enrase del menisco, a 0° C. y en el vacío, resulta bastante laborioso, siendo necesario extraer o añadir mercurio, en cantidad pequeñísima, mediante un tubo estirado en punta muy fina y proceder por tanteos, hasta conseguir el enrase exacto.

Las pesadas del picnómetro vacío o lleno con Hg, se hicieron en la balanza muy sensible y con las pesas contrastadas de que ya se hizo mención en otro lugar. También ahora se practicó la doble

pesada, a carga constante y por oscilaciones, anotando—en cada caso—los datos referentes a la altura barométrica, temperatura ambiente y estado higrométrico en el laboratorio, con el fin de calcular la corrección de pesos al vacío, única que ahora precisa tener en cuenta (12).

El adjunto cuadro II contiene los resultados obtenidos en las once determinaciones efectuadas con tres de las fracciones (5.ª, 6.ª y 8.ª) del mercurio destilado y purísimo. En este cuadro se consignan: Las masas medias no corregidas de Hg, a 0° C. (3.ª columna), las masas medias corregidas (4.ª columna) y, en fin, la densidad (5.ª columna). Por lo que a esta última se refiere, haremos notar que los errores límites se han calculado de acuerdo con las reglas referentes a operaciones con números aproximados.

CUADRO II

Determinac.	Frac. del Hg	Masa media no correg. de Hg, a 0° C	Masa media correg. de Hg, a 0° C (13)	Densidad del Hg, a 0° C
1.ª	8.ª	345,4098 ± 0,0002	345,3611	$13,5955_0 \pm 0,00007$
2.ª	8.ª	$345,4114 \pm 0,0001_5$	345,3627	$13,5955_7 \pm 0,00006$
3.ª	8.ª	345,4124 ± 0,0000	345,3637	$13,5956_1 \pm 0,00006$
4.ª	8.ª	345,4103 ± 0,0002	345,3616	$13,5955_2 \pm 0,00007$
5.ª	8.ª	$345,4122 \pm 0,0000_5$	345,3635	$13,5955_9 \pm 0,00006$
6.ª	8.ª	$345,4096 \pm 0,0001_5$	345,3610	$13,5955_0 \pm 0,00006$
7.ª	5.ª	$345,4125 \pm 0,0001_5$	345,3638	$13,5956_1 \pm 0,00006$
8.ª	5.ª	$345,4132 \pm 0,0000_5$	345,3646	$13,5956_4 \pm 0,00006$
9.ª	5.ª	345,4123 ± 0,0001	345,3637	$13,5956_0 \pm 0,00006$
10.ª	6.ª	$345,4097 \pm 0,0001_5$	345,3611	$13,5955_0 \pm 0,00006$
11.ª	6.ª	$345,4096 \pm 0,0001_5$	345,3610	$13,5955_0 \pm 0,00006$

La media general de las 11 determinaciones anteriores da, para la densidad, a 0° C., del Hg:

$$d_4^0 = (13,5955_6 \pm 0,00006) \text{ gr./ml.},$$

muy concordante con la hallada por T. Batuecas y F. L. Casado,

(12) Esta corrección negativa se calcula en la misma forma ya indicada para los calibrados, a saber: Dividiendo por 8,4 (densidad de las pesas) el valor que resulta de multiplicar la masa de mercurio, contenida en el picnómetro, por la de 1 ml. de aire, en las condiciones en que se opera.

(13) Se ha prescindido en esta columna de los errores medios de pesada que afectan a cada valor, por ser iguales a los consignados en la columna 3.ª. Pero, bien entendido que, al dividir por la capacidad absoluta del picnómetro, para obtener los valores de la densidad (5.ª columna), se han tenido en cuenta tales errores de pesada.

una vez corregida de capilaridad (9), a saber: $(13,5955_3 \pm 0,00004)$ gr./ml. La concordancia es aún más manifiesta si se comparan los valores medios que, en uno y otro caso, fueron obtenidos para la densidad de las tres fracciones (5.ª, 6.ª y 8.ª) del Hg destilado y purísimo, según muestra el adjunto cuadro.

CUADRO III

Frac. del Hg destilado	Densidad, a 0° C, del Hg. T. Batuecas y F. L. Casado (1935-1945)	Densidad, a 0° C, del Hg. T. Batuecas y J. I. Fernández Alonso
5.ª	$13,5956_0 \pm 0,00004$	$13,5956_2 \pm 0,00006$
6.ª	$13,5955_6 \pm 0,00004$	$13,5955_0 \pm 0,00007$
8.ª	$13,5955_3 \pm 0,00004$	$13,5955_7 \pm 0,00006$

Esto constituye, a nuestro entender, una prueba valiosa en apoyo de que ambas técnicas picnométricas (con enrase en el aire, o en el vacío) son comparables y de gran precisión.

En vez de referir las densidades al mililitro—como se acostumbra y hemos hecho en este trabajo—sería más correcto referirlas al cm^3, ya que modernamente se ha visto que ambas unidades no son idénticas. Y como, en opinión del eminente físico norteamericano R. T. Birge (14), la equivalencia más probable es, en la actualidad: 1 ml. = 1,000028 cm^3, las densidades halladas para el Hg a 0° C., Compostela, tendrán por valor:

$\rho_4^0 = (13,5951_5 \pm 0,00004)$ gr. cm^3 (T. Batuecas y F. L. Casado)

$\rho_4^0 = (13,5951_8 \pm 0,00006)$ gr. cm^3 (T. Batuecas y J. I. Fernández Alonso).

Veamos—antes de terminar—la concordancia entre las densidades obtenidas para el Hg, a 0° C., en las cuatro revisiones importantes que de esta magnitud física se han efectuado, desde 1923, y que son: aparte la expuesta en este trabajo, las debidas a Ph. A. Guye y T. Batuecas (1923), a K. Scheel y Fr. Blankenstein (1925) y, en fin, la efectuada por T. Batuecas y F. L. Casado (1935-1945). El cuadro IV, donde aparecen los resultados en cuestión, expuestos en orden cronológico, permite ver que estas densidades muestran una concordancia magnífica. En su virtud, parece legítimo concluir que, la media general *ponderada* de los cuatro resultados pre-

(14) RAYMOND T. BIRGE: *Reports on Progress in Physics*, **8**, 90-134, **1941**.

cedentes (asignando *doble peso* al obtenido por T. Batuecas y F. L. Casado), a saber:

$$d_4^0 = (13{,}5955_8 \pm 0{,}00006)\ \text{gr./ml.},$$

o bien: $$\rho_4^0 = (13{,}5951_5 \pm 0{,}00006)\ \text{gr./cm}^3,$$

CUADRO IV

Densidad del Hg. a 0° C., expresada en gr./ml.	Densidad del Hg. a 0° C, expresada en gr./cm.³	Autores	Año
$13{,}5955_2 \pm 0{,}00009$	$13{,}5951_9 \pm 0{,}00009$	PH. A. GUYE y T. BATUECAS	1923 (correg. en 1945)
$13{,}5954_6 \pm 0{,}00009$	$13{,}5951_1 \pm 0{,}00009$	K. SCHEEL y FR. BLANKENSTEIN	1925.
$13{,}5955_3 \pm 0{,}00004$	$13{,}5951_5 \pm 0{,}00004$	T. BATUECAS y F. L. CASADO	1935 (correg. en 1945).
$13{,}5955_6 + 0{,}00006$	$13{,}5951_8 \pm 0{,}00006$	T. BATUECAS y J. I. FERNÁNDEZ ALONSO.	1948.

representa, con exactitud no inferior a una unidad de la cuarta decimal, la densidad del Hg, a 0° C.

En fin, mediante esta densidad, es posible calcular el valor de la atmósfera *standard*, cuando ésta se define—de acuerdo con F. Henning, W. Jaeger y R. T. Birge (14)—como «la presión ejercida por una columna de Hg de 76 cm. de altura, bajo la gravedad *standard* ($g_0 = 980{,}665$) y cuya densidad sea la correspondiente a 0° C. y a la presión *standard*». Con ello se obtiene, para la «atmósfera *standard*»:

$$A_0 = 76{,}000 \times (13{,}5951_5 \pm 0{,}00006) \times 980{,}665 =$$
$$= (1{,}013\,25_4 \pm 0{,}000005) \cdot 10^6\ \text{dinas, cm.}^{-2}$$

valor que sólo difiere, en cuatro unidades de la sexta decimal, por exceso, del adoptado por el Comité Internacional:

$$1{,}013250 \times 10^6\ \text{dinas/cm}^{-2}.$$

Las medidas a que se refiere la presente publicación, fueron realizadas, en 1943, por uno de nosotros (J. I. Fernández Alonso), e incluídas en la Tesis doctoral presentada por el mismo, a la Facultad de Ciencias de la Universidad madrileña.

Santiago de Compostela, julio de 1948.

Laboratorio de Química-Física de la Universidad.

92. POLARIZACION ANODICA DEL PLATINO EN DISOLUCIONES QUE CONTIENEN IONES CLORO. VI. PARTE TEORICA, *por* A. Ríus y J. Calleja.

SUMMARY

From a theoretical point of view, authors try to study the general conclusions of previous comunications, as soon as that deduced by a Ríus and coworkers in other cases, particularly the fact that total ionic concentration in the electrolyte act extraordinarily on current density-potential curves, which shift to less positive potentials as total concentration in the electrolyte grows.

Isolated curves obey with some restrictions to Tafel's linear equation

$$\epsilon = a + b \cdot \log i$$

in which the angular coefficient has the value 0,116.

The different bundles of anodic potential-current density curves obtained with electrolytes of various compositions, and whatever the anodic process may be, follow in general the variation law

$$\epsilon = a - 0{,}116 \log c + 0{,}116 \log i$$

in which the term 0,116 log c represents the influence of effective concentration or activity of the electrolyte.

The existence of two arrests in current density-potential curves in the conditions exposed in mentioned previous comunications, represents in each case a phenomenon which may be classified among the so called of passivity, which is due to modifications of electrode surface. These arrests have influence neither in the fact that anode dissolves or not in one case, nor in that of the stop in chlor evolution beginning of that of oxygen in the other case, respectively.

CONSIDERACIONES TEORICAS

En multitud de fenómenos que tienen lugar en los electrodos, la curva densidad de corriente-potencial, representativa del fenómeno completo, presenta la forma indicada en la figura 1, con una o más ramas ascendentes, separadas por uno o varios tramos horizontales que reciben el nombre de zonas de corriente límite.

Son producidas éstas por un cambio en el proceso que hasta el momento de la aparición de la rodilla se está realizando en el electrodo, cambio que puede obedecer a diferentes motivos según los casos, siendo los más frecuentes el agotamiento del ión que sufre la descarga o, en general, el proceso electrolítico, por no bastar la corriente de difusión para suministrarlo con la rapidez que el mantenimiento de la densidad de corriente actual requiere, y las modificaciones estructurales que los propios electrodos pueden experimentar en su superficie.

Ejemplos de uno y otro abundan en la bibliografía, y casos hay en que un mismo hecho participa de ambas explicaciones, según autores distintos (1).

Cada una de las ramas ascendentes de las curvas, llevada a una representación semilogarítmica, tomando como ordenadas los loga-

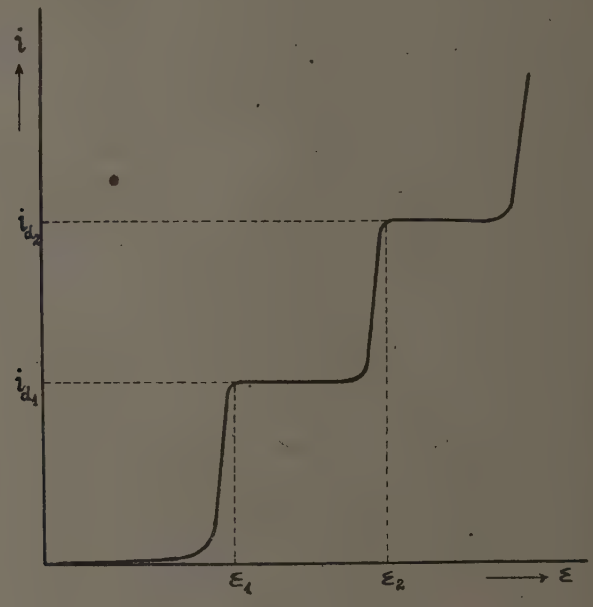


Figura 1

ritmos de la densidad de corriente, y como abscisas los potenciales, da frecuentemente una línea recta, si se han adoptado las precauciones experimentales precisas. La explicación de este hecho ha dado lugar a muchas y distintas teorías (2), objeto de innumerables comprobaciones, lo que desde un punto de vista meramente crítico es indicio de que ninguna reúne las condiciones necesarias de generalidad, sin contar con que los postulados en que unas y otras se basan, demuestran que son sus mismos fundamentos los que se encuentran en litigio.

El primero de los investigadores que llegó a una relación logarítmica entre la sobretensión y la densidad de corriente, de la forma

$$\varepsilon = a + b \cdot \log i \qquad [1]$$

fué Tafel (3). Las deficiencias de la teoría de este autor y especial-

mente el valor de b hallado experimentalmente, muy distinto del previsto por su teoría, han hecho que aquélla sea modificada en varios sentidos (4), dando lugar a otras que en esencia no difieren de la primitiva, tratando sólo de justificar el parámetro b de la ecuación de Tafel.

Volmer (5) llega a la ecuación

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{\alpha F} \ln c + \text{const.} \qquad [2]$$

en la que η representa la sobretensión, es decir, el potencial del electrodo activo referido al del electrodo de hidrógeno en el mismo electrólito, i la densidad de corriente, c la concentración de hidrógenoión, y R, T y F tienen los significados conocidos. α es un factor que experimentalmente resulta ser 0,5 y, según los autores que lo utilizan, representa la fracción de la caída de potencial del electrodo a la disolución, qu contribuye a vencer la energía de activación necesaria para la descarga del H^+. La fórmula de Volmer ha sido confirmada experimentalmente por S. Lewina y W. Sarinsky (6), y rechazada por otros muchos investigadores (7).

Recientemente A. Ríus y S. Polo (8), suponiendo que la diferencia de potencial entre un cátodo en el que se desprende hidrógeno y el electrólito se compone de dos términos aditivos, uno de ellos determinado por la energía de activación que ha de suministrarse al ión hidrógeno para que su descarga sea posible, y el otro correspondiente a la polarización de concentración, han demostrado que el potencial de dicho cátodo, referido a cualquier semielemento, debe poderse expresar por la ecuación

$$E = \varepsilon + \frac{2RT}{F} \ln \frac{i}{i_d - i}. \qquad [3]$$

en la que ε es una constante que depende del electrodo de referencia, de la naturaleza del cátodo y del fenómeno electrolítico, e i_d representa lo que en lenguaje polarográfico suele llamarse *intensidad límite*. Para valores de $i_d \gg i$ y teniendo en cuenta que i_d es proporcional a la concentración del ión descargado, se llega sin dificultad a la ecuación

$$E = \varepsilon - b_0 \log a - b_1 \log i. \qquad [4]$$

en la que a es la actividad del ión H^+ y b_0 y b_1 son constantes que deben tener el mismo valor $2{,}3 \frac{2RT}{F} = 0{,}116$ a 25° C.

La fórmula [4] es análoga a la de Volmer si $\alpha=0,5$, aunque difiere fundamentalmente de ella porque la [4] no representa una sobretensión, sino el potencial de una pila formada por el cátodo activo y un semielemento cualquiera, independiente de la disolución que se electroliza. Además, el factor α queda determinado teóricamente y resulta de acuerdo con los datos experimentales.

En la presente comunicación quedará demostrado que la fórmula de Ríus y Polo puede aplicarse, en muchos casos con notable exactitud, a los procesos anódicos.

La constante de la ecuación [3] encierra un término U, energía de activación, que resulta verosímil no considerarlo como constante, sino admitir que

$$\varepsilon=f(U)$$

Todos los investigadores que hasta ahora se han ocupado de temas de polarización y sobretensión postulan que U corresponde a un proceso único y que, en consecuencia, sólo puede hablarse en cada caso de una energía de activación. Este postulado es el punto más vulnerable de las anteriores teorías, pues en todos los trabajos destinados a encontrar una relación matemática entre la densidad de corriente y el potencial del electrodo, se llega unánimemente a fórmulas iguales o muy parecidas a la de Tafel, las cuales, sin embargo, están en pugna con la experiencia, sobre todo si se consideran densidades de corriente entre límites muy amplios.

Tales dificultades tienen tal vez su origen en que sólo se considera la energía de activación necesaria para la descarga de los iones y no los factores que indudablemente han de modificar aquélla, tales como los restantes componentes del electrólito en cada caso.

A este respecto ha de tenerse en cuenta la solvatación que, como es sabido, influye muy notablemente en la energía de activación, y que es un fenómeno de equilibrio en el que caben infinitos grados. Por ello, en una disolución de iones deberá existir un espectro continuo de energías necesarias para su descarga, correspondiendo con los infinitos grados de solvatación de aquéllos.

Ahora bien, la probabilidad de que tenga lugar la descarga de un ión depende simultáneamente de su concentración y del valor correspondiente de la energía de activación, y por ello no parece imposible la descarga de un ión que requiera una energía de activación elevada, con tal que el exceso de energía sobre la precisa

para la descarga de otros iones esté justificado por la existencia de una mayor concentración de los elementos discretos que lo exigen.

Así, pues, existe la posibilidad de que, al crecer la densidad de corriente de una manera continua, se vayan descargando iones que requieran para ello energías de activación crecientes de un modo también continuo, de forma que los potenciales que van apareciendo sucesivamente, no pueden obedecer a la relación lineal representada por la ecuación de Tafel, *en el supuesto de que a sea una constante.*

En definitiva, es indudable que la barrera energética que debe ser salvada en los procesos electrolíticos y que determina, cuando menos, uno de los términos del potencial, puede depender de la solvatación y del grado en que ésta se halla desarrollada.

De un modo general, la descarga de un ión solvatado exige una aportación de energía mayor que cuando no lo está, ya que al efectuarse la solvatación del ión, se libera una cantidad de energía que ha de ser repuesta por la corriente eléctrica en el momento de su descarga, y todo a expensas de un potencial más elevado, de donde se deduce fácilmente que todo aumento de la sobretensión y del potencial puede ser explicado por un aumento de la solvatación del ión que se descarga. Con ello tiene fácil explicación la influencia de la concentración de los electrólitos que le acompañan en la disolución, de modo que al aumentar aquélla, el potencial disminuye y las curvas densidad de corriente-potencial se desplazan hacia potenciales menores en valor absoluto y signo.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En una serie de trabajos anteriores, que se cierra con el presente, los autores han pretendido estudiar la sobretensión anódica sobre platino, y de una manera especial en el caso de electrólitos que contienen iones cloro.

Tres son los hechos experimentales más importantes que de aquellos trabajos pueden deducirse, a saber:

1.º La concentración del electrólito tiene una enorme influencia en el potencial. Esta observación, si bien anotada por otros autores, no ha llamado la atención de aquéllos en la justa medida, a pesar de su decisiva importancia

2.º La rodilla que aparece en las curvas densidad de corriente-potencial para un valor de éste de $E_h = 1.500$ milivoltios (10), (11) y (12), y que hasta el presente era atribuída a la presencia del ión cloro, no se debe a tal, sino a una propiedad intrínseca del platino.

3.º Se ha puesto de manifiesto la existencia de otra rodilla para el potencial $E_h = 1.090$ milivoltios (13), (14), la cual presenta todos los caracteres de una pasividad anódica en la disolución del platino, así como en el potencial de éste.

Estas conclusiones serán discutidas a la luz de las consideraciones teóricas anteriormente expuestas, y particularmente de la primera, como más importante, desde ambos puntos de vista, cualitativo y cuantitativo.

Primera conclusión

Existen algunos antecedentes acerca de la influencia de la concentración iónica total del electrólito sobre el potencial en un sentido antiparalelo, es decir, correspondiendo a aumentos de la concentración, disminuciones del potencial. En ninguno de ellos, no obstante, se da al fenómeno el carácter general que tiene.

Glassione (15), trabajando con electrodos de plomo en ácido sulfúrico, deduce que la sobretensión anódica disminuye al disminuir la concentración del ácido, mientras que con sosa cáustica ocurre lo contrario.

Sobre cátodos de mercurio en reposo o en gotas, Bowden (16) estudió la sobretensión en relación con la densidad de corriente y el pH, observando que para pH inferior a 0,8 la sobretensión es independiente de la concentración de hidrogeniones.

Vernon Lloyd (17) trabajó con disoluciones de sulfúrico y fosfórico y cátodos de bismuto, encontrando que la sobretensión disminuye al aumentar la concentración del electrólito.

M. de Kay Thomson y C. V. Rice (18), con cátodos de wolframio en disoluciones de hidróxidos alcalinos, hallaron resultados análogos a los de Vernon Lloyd.

Herasymenko y Slendyk (7), sobre cátodo de gotas de mercurio, estudiaron la sobretensión del hidrógeno en relación con el pH, llegando a resultados disconformes con la teoría de Erdey-Gruz y Volmer (5), proponiendo otra ecuación que posteriormente no ha podido ser confirmada por Tomes. Esta contradicción ha sido corroborada por A. Ríus (20), desde el punto de vista cuantitativo, trabajando con electrodos de platino.

Lewina y Sarinsky (6), con cátodos de mercurio en reposo y disoluciones clorhídricas, encontraron, para un cierto campo de densidades de corriente, que la sobretensión del hidrógeno es independiente del pH, de acuerdo con los resultados de Bowden.

Los resultados llevados a cabo con el cátodo, con los materiales más diversos y los más variados electrólitos por A. Ríus y Vasco Teixeira (21), conducen de una manera unánime al siguiente resultado: la sobretensión del hidrógeno disminuye al aumentar la concentración del electrólito.

Nuestros propios resultados, hallados sobre un ánodo de platino, quedan de por sí clasificados en dos grupos distintos (10), (11), (12), (13), (14):

1.° Cuando el fenómeno anódico principal consiste en la liberación de cloro sobre el electrodo, la sobretensión y la concentración siguen invariablemente marchas antiparalelas.

2.° Cuando, por el contrario, aparecen en el ánodo cantidades considerables de oxígeno, en presencia o ausencia de iones cloro, entonces los ácidos fuertes monovalentes, tales como el nítrico, clorhídrico, perclórico y tricloroacético, y también la sosa, provocan la marcha antiparalela de los potenciales respecto de

las concentraciones, mientras que los más débiles, como el sulfúrico, acético y fosfórico, actúan de modo contrario.

Estos resultados quedaron manifiestos en las figuras 1, 2, 3 y 4 de (13), 4, 5, 6, 7 y 8 de (14), 1 y 4 de (10) y 4 y 5 de (12), en las que puede observarse que los ácidos perclórico, tricloroacético, nítrico, sulfúrico y fosfórico, a bajas densidades de corriente, ocasionan invariablemente una despolarización cuyo valor decrece desde el primero hasta el último, en el orden en que quedan enumerados. Las figuras 1 y 2 de (10) demuestran la misma influencia por parte de la sosa en la electrólisis del cloruro sódico.

Sabido es, y ha sido objeto de confirmación por nuestra parte, que para densidades de corriente bajas—en todo caso anteriores a la rodilla de las curvas densidad de corriente-potencial—, el proceso anódico consiste en la formación de cloro exclusivamente, en tanto que para densidades de corriente más elevadas, junto con el cloro se forma oxígeno en cantidad creciente a medida que va aumentando la intensidad. En las disoluciones alcalinas, según se desprende de nuestras experiencias, para densidades de corriente anteriores a la rodilla, se obtiene un buen rendimiento en clorato—22 %—, al mismo tiempo que se desprende oxígeno, seguramente procedente de la transformación del hipoclorito, el que a su vez procede de la reacción del cloro formado en el ánodo con la sosa cáustica. Por tanto, a bajas densidades de corriente el proceso anódico puede consistir en la descarga de cloro-iones. Por el contrario, para densidades de corriente mayores que la correspondiente a la rodilla, el rendimiento en clorato hallado por nosotros es sólo de un 3 %, habiendo de admitirse que el oxígeno desprendido con un rendimiento de 96,5 % tiene una procedencia distinta, pudiendo ser ésta la descarga del ión OH' o alternativamente la destrucción anódica de moléculas de agua.

La diversidad del proceso anódico antes y después de la rodilla, se refleja también, a veces, en la acción despolarizante ejercida por la concentración del electrólito. Así, la figura 1 de (12) correspondiente a altas densidades de corriente con electrólitos 1,5 N en HCl y concentraciones crecientes de H_2SO_4, puede verse que la polarización crece algo al aumentar la concentración del sulfúrico, contrariamente a lo que sucede para bajas densidades de corriente, según la figura 8 de (14).

Los ácidos perclórico, tricloroacético y nítrico ejercen, en presencia del cloro-ión,, una acción despolarizante siempre positiva, cualquiera que sea la densidad de corriente, hechos que también están de acuerdo con lo que sucede en ausencia de iones cloro, de lo que nos ocuparemos más adelante.

De lo expuesto se deduce que, siempre que el ánodo funcione *como agente generador de cloro*, la concentración creciente de los electrólitos da lugar sin excepción a un descenso de la polarización.

Es necesario ahora considerar en este fenómeno, dos casos distintos:

1.º Disoluciones a concentraciones crecientes que sólo tienen como anión el Cl'; y

2.º Disoluciones de concentración constante de ión cloro y creciente de otro electrólito cuyo anión sea distinto del Cl'.

El primer caso se explica sencillamente por la ecuación de Ríus y Polo antes mencionada, que resulta aplicable, no sólo al fenómeno catódico de la formación de hidrógeno, sino también al anódico de la descarga de cloro-iones, y, como

veremos más adelante, a la formación de oxígeno en electrólitos que no contienen iones cloro. En efecto, si el haz de curvas densidad de coriente-potencial, representado en la figura 1 de (13), se corta por rectas paralelas al eje de potenciales, se obtendrán puntos para los cuales i es una constante, los que, por consiguiente, estarán representados por la ecuación

$$\Sigma_i = A_i - 0{,}116 \log a \qquad [5]$$

obtenida de la [4] sustituyendo $-0{,}116 \log i$ por A_i. Representando en ordenadas los potenciales anódicos referidos al elemento normal de hidrógeno y en abscisas los logaritmos de las actividades, han de obtenerse rectas con un coeficiente angular de 0,116. En la figura 2 puede verse que estos resultados previstos están en muy buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente, y, por tanto, que la ecuación [4] se cumple con notable exactitud.

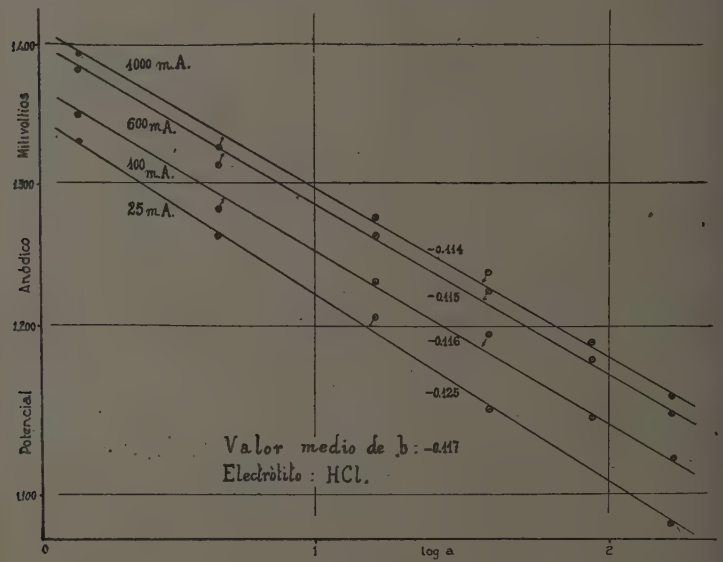


Figura 2

Hagamos constar en este momento que el desplazamento de las curvas densidad de corriente-potencial hacia potenciales tanto más bajos cuanto mayor es la concentración del ácido clorhídrico, no puede explicarse considerando al electrodo activo con un electrodo de cloro, pues la fórmula de éste,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{0{,}058}{2} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} \qquad [6]$$

exige una variación de 58 milivoltios cada vez que la concentración de iones cloro se hace diez veces mayor que la precedente, y, según nuestras experiencias,

al pasar, por ejemplo, de HCl 1,5 N a HCl 11,5 N para una densidad de corriente de 3,3 miliamperios por centímetro cuadrado, se produce una disminución del potencial de 230 milivoltios, lo que requeriría, según la fórmula expuesta, que en la disolución 11,5 N de HCl la actividad de los iones cloro fuese $1{,}5 \cdot 10^{4{,}43}$.

Por otra parte, el potencial del electrodo de cloro crece con la concentración de hidrogeniones, según han demostrado experimentalmente A. Ríus y V. Arnal (23).

En las disoluciones de concentración constante en Cl' adicionadas de cantidades crecientes de todo otro electrólito que no contenga este ión, como ya hemos dicho, el potencial anódico y la concentración del electrólito agregado siguen marchas antiparalelas, siempre que el proceso electrolítico consista en la liberación de cloro, es decir, para toda la región de la curva potencial-intensidad situada a la izquierda de la rodilla que hemos estudiado en nuestros anteriores trabajos. La explicación de este hecho, que no hemos podido estudiar cuantitativamente por insuficiencia de bibliografía acerca de las actividades de las mezclas de electrólitos utilizadas por nosotros, podría ser la misma que la deducida de la ecuación [4] para las disoluciones que sólo contienen ácido clorhídrico, siempre que se admita que en el proceso primario interviene la descarga del anión de la sustancia adicionada, y que el desprendimiento de cloro es el resultado de la reacción del anión descargado con el cloro-ión.

Sin embargo, no queremos descartar otra posibilidad sobre la que empezamos a desarrollar la explicación de los hechos que nuestras experiencias iban poniendo en evidencia en el curso de nuestro trabajo. La presencia de electrólitos capaces de solvatarse, deja en libertad un menor número de moléculas de agua aptas para la solvatación del ión cloro, o dicho de otro modo, hace posible la existencia de un mayor número de éstos sin solvatar, cuya descarga, como ya se dedujo en la anterior exposición teórica, exige un potencial menor y, en consecuencia, va acompañada de una polarización también menor.

Vamos a ocuparnos ahora de los resultados con los ácidos perclórico y nítrico en ausencia de cloro, cuyas experiencias hemos descrito en la V de las comunicaciones de esta serie (12). Ya antes hemos visto y explicado la acción de estos electrólitos cuando se añaden disoluciones de ácido clorhídrico. Al representar los potenciales a intensidades constantes, como función del logaritmo de la actividad de estos dos electrólitos fuertes y monovalentes, hemos encontrado rectas de coeficiente angular $-0{,}106$ para el ácido perclórico y $-0{,}112$ para el ácido nítrico, como muestran las figuras 3 y 4 obtenidas con los datos representados en las 10 y 11 de la comunicación V, las cuales concuerdan bien con el valor teórico $-0{,}116$, según las ecuaciones [4] y [5]

Como ya hemos explicado, la ecuación [3] fué deducida por A Ríus y S. Polo para la formación catódica de hidrógeno, aceptando que la polarización total es la suma de una polarización debida a la energía de activación exigida por la descarga de un ión, o el salto de un electrón del electrodo al electrólito, y de una polarización de concentración que obedece a las conocidas leyes polarográficas.

Para el caso de la electrólisis de disoluciones de los ácidos perclórico o nítrico, que en el ánodo produce oxígeno cuantitativamente, con exclusión de cualquier otro fenómeno, puesto que no se pueden obtener electrolíticamente percuerpos

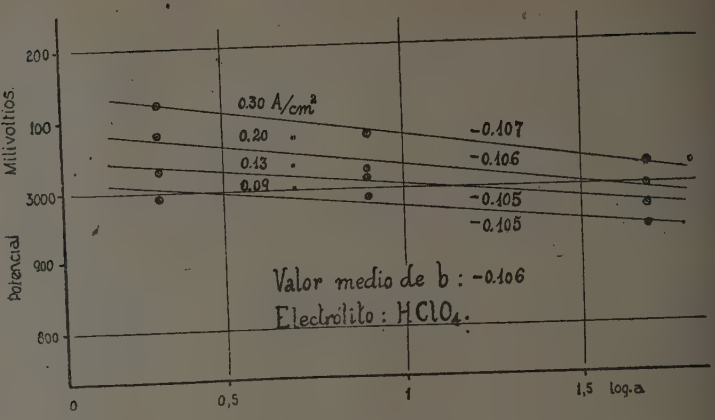


Figura 3

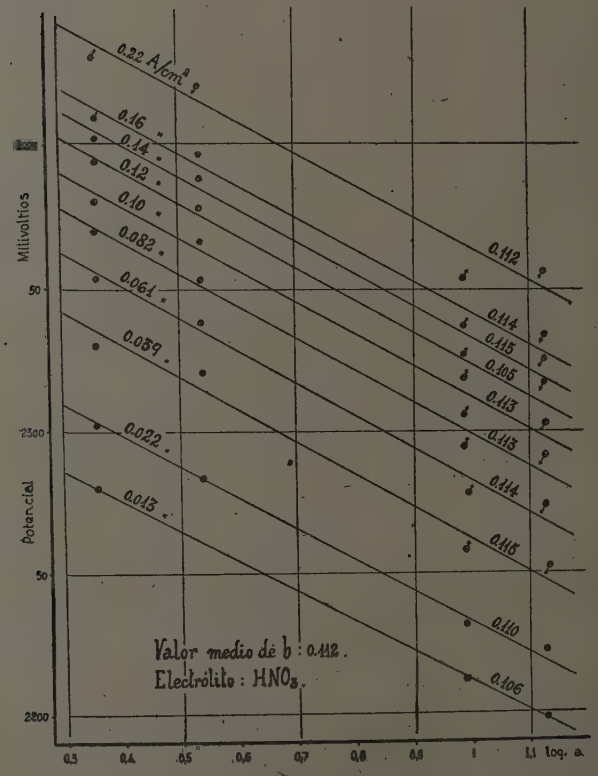


Figura 4

derivados de estos ácidos, la formación de oxígeno es probablemente el resultado de la descarga de los iones ClO'_4 o NO'_3 seguida de su reacción posterior con el agua, y el primero de estos procesos es lógico que exija una energía de activación que daría uno de los sumandos de la polarización total, exactamente igual al que calcularon Ríus y Polo para la descarga del ión H^+. Para explicar la existencia del otro término, la polarización de concentración que obedece a la ecuación de Ilkovic (22).

$$\pi = \varepsilon_\pi \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \qquad [7]$$

que es necesario aceptar para obtener la ecuación [3], es preciso admitir la existencia simultánea de dos procesos de difusión y uno de ellos ha de ser precisamente la del ión o molécula que se descarga o modifica por el paso de la corriente, y ha de realizarse en la dirección del electrólito hacia la superficie del electrodo.

En nuestro caso puede parecer imposible este fenómeno porque la concentración del ácido junto al electrodo en actividad, se acepta siempre como mayor que en el electrólito, lo cual demuestra la experiencia cumplidamente. No obstante, es necesario reflexionar sobre lo que significa «*junto al electrodo*». Si admitimos que los aniones descargados en la superficie del ánodo no reaccionan instantáneamente con el agua, lo que nos parece muy cierto, es evidente que la desaparición continua de aniones en la superficie anódica ha de producir una disminución de su concentración que no está compensada por la reacción de los iones descargados con el agua, porque si ésta no es instantánea, una parte al menos de éstos tendrán tiempo de alejarse del electrodo antes de regenerar los aniones correspondientes con formación simultánea de oxígeno. Por lo tanto, en la superficie del electrodo habrá una pérdida de aniones y se formará una capa de espesor tan pequeño como se quiera, pero no nulo, en la que la concentración aniónica será más pequeña que en las capas adyacentes y más alejadas, en las que la concentración del ácido es mayor que en el resto del electrólito. De aquí la posibilidad de una de las corrientes de difusión necesarias para que sea aplicable la ecuación de Ilkovic.

En cuanto a la segunda corriente de difusión, puede ser la de los productos de la descarga de aniones. Explicada así la posibilidad de una polarización de concentración que obedece a la ley de Ilkovic, y teniendo en cuenta la monovalencia de los iones ClO'_4 y NO'_3, sumándola a la polarización de activación

$$\eta = \varepsilon_\eta \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \qquad [8]$$

se llega sin ninguna dificultad a una ecuación idéntica a la [3], que explica cuantitativamente los fenómenos estudiados por nosotros.

Las experiencias realizadas con disoluciones de hidróxido de sodio a diferentes concentraciones [véanse la fig. 8 de la III comunicación de esta serie (10) y la fig. 12 de la comunicación V (12)], demuestran el efecto antiparalelo de la concentración en el potencial, de modo que cualitativamente confirman una vez más la fórmula de Ríus y Polo. Desde el punto de vista cualitativo, los resultados son los siguientes :

Para pequeñas concentraciones de sosa y bajas densidades de corriente, es decir, hasta $1{,}7\times10^{-4}$ amp/cm² con disoluciones 0,02 N y $3{,}5\times10^{-4}$ amp/cm² con disoluciones 0,5 N de sosa cáustica, los potenciales obtenidos están en una recta de coeficiente angular 116 mV/Δ log *i*, si se representan en función del logaritmo de la densidad de corriente. Este hecho, que ha podido ser confirmado con experiencias repetidas y rigurosas que serán objeto de una comunicación posterior, demuestra que la relación de TAFEL se cumple bien y que el coeficiente angular es el previst por la fórmula de RÍUS y POLO. Al aplicar la ecuación [5] se obtiene un coeficiente angular para la recta que debe representar el potencial como función del logaritmo de la actividad, cuyo valor el del orden 125 mV/Δ log *a*, en buen acuerdo con el teórico.

Cuando se electrolizan disoluciones de sosa cáustica más concentradas, a densidades de corriente relativamente elevadas (hasta 0,3 amp/cm² y concentraciones de sosa desde 1,5 N hasta 7,5 N) y se representan los resultados tomando como ordenadas potenciales y como abscisas los logaritmos de las densidades de corriente, se obtienen curvas de coeficiente angular variable que se acercan asintóticamente, para densidades de corriente decrecientes, al valor 116 mV/Δ log *i*, pero que para intensidades elevadas va creciendo hasta alcanzar valores mayores de 500 mV/Δ log *i*. Por lo tanto, con disoluciones concentradas de sosa cáustica la ecuación de TAFEL no se cumple, al menos en las condiciones y con la técnica empleada en nuestras experiencias. Del mismo modo, la ecuación de RÍUS y POLO deja también de representar los resultados experimentales, dando coeficientes angulares para la ecuación [5] mucho mayores que los teóricos, y crecientes al disminuir la densidad de corriente, desde 150 mV/Δ log *a* para 0,3 amp/cm² hasta 370 para 0,02 mA/cm².

Probablemente el potencial correspondiente a la formación de oxígeno en disoluciones concentradas de sosa cáustica está influído por los óxidos de platino estabilizados por la alcalinidad, y el potencial de estos óxidos, que debe disminuir al crecer la concentración de los iones OH', ocasiona un corrimiento de las curvas potencial-intensidad hacia los potenciales bajos, mayor que el exigido por la ecuación RÍUS-POLO.

Queda por describir el efecto de la concentración en las curvas de polarización producido por el ácido sulfúrico que, cuando no está acompañado de iones cloro se comporta de un modo contrario al que hasta ahora hemos visto con los demás electrólitos. En la figura 5 de la V comunicación de esta serie (12), puede verse que las curvas densidad de corriente-potencial para distintas concentraciones, divergen cada vez más a medida que crece la densidad de corriente y, por tanto, es inútil esperar que se cumpla la ecuación de RÍUS-POLO en cuanto a la influencia de la concentración. Por otra parte, según hemos demostrado teóricamente y comprobado por vía experimental con los electrólitos descritos hasta ahora, las curvas de polarización deben desplazarse hacia potenciales tanto más bajos cuanto mayor es la concentración. Con el ácido sulfúrico pasa todo lo contrario, lo cual parece demostrar que el mecanismo de la electrólisis de sus disoluciones es esencialmente distinto. Tengamos en cuenta que esta electrólisis produce el ácido persulfúrico y el de CARO con rendimientos que crecen con la concentración del electrólito. Por tanto, debe esperarse que en las disoluciones más concentradas se acumulen junto a la superficie anódica cantidades mayores de estos percuerpos, de carácter fuertemente oxidante, que han de dar un po-

tencial tanto más elevado cuanto mayor es su concentración y la acidez del medio. Queda así expuesta una posibilidad del incumplimiento de la ecuación Kius-Polo para las disoluciones de ácido sulfúrico y de cuantos cuerpos sean capaces de dar por oxidación anódica derivados peroxídicos. Esta hipótesis explica perfectamente que en presencia de iones cloro el efecto de la concentración del ácido sulfúrico sea el previsto por nuestra teoría, si se opera a bajas densidades de corriente, ya que en este caso no puede formarse ningún percuerpo, por ser el cloro el producto de la electrólisis. En cambio, las curvas intensidad-potencial se desplazan hacia tensiones crecientes con la concentración del ácido sulfúrico, en aquellas zonas que se hallan por encima de la rodilla característica del cloro, es decir, cuando se forman cantidades considerables de oxígeno.

Es de esperar que el ácido fosfórico y el acético solos, se comporten de un modo análogo al sulfúrico, pues más allá de la rodilla del cloro presentan el mismo efecto que este ácido y, además, por oxidación anódica producen también cuerpos peroxídicos. Las pocas experiencias que hemos hecho con estos electrólitos en ausencia de iones cloro, demuestran que con ellos la ecuación Ríus-Polo deja de ser válida.

Segunda conclusión

Cuando se electrolizan con ánodo de platino disoluciones que contienen iones cloro, la curva densidad de corriente-potencial presenta una inflexión o rodilla característica, en la cual el potencial experimenta una evolución rápida, desplazándose hacia valores mucho más positivos (véase la figura 2 de (11)). Son ya conocidos, y nuestras experiencias los han confirmado una vez más, los siguientes hechos:

1.° La posición de la rodilla, respecto de la densidad de corriente, depende de dos factores: uno, es la «historia del electrodo»; otro, el tiempo que media entre la aplicación de cada intensidad y la lectura del potencial correspondiente a ella.

2.° La rodilla se produce a densidades de corriente tanto más elevadas cuanto mayor es la concentración de iones cloro (figuras 3 de (10) y 2 de (11)).

3.° La aparición de la rodilla es un fenómeno irreversible, es decir, las curvas obtenidas tomando los potenciales a partir de densidades de corriente superiores a la de la rodilla y disminuyendo gradualmente la intensidad, no presentan la inflexión y siguen la marcha que puede esperarse de la extrapolación de la rama alta de las curvas ascendentes.

4.° La densidad de corriente, correspondiente a la rodilla, para un electrólito dado, se eleva al aumentar la agitación (figura 4 de (11)).

A estos hechos conocidos, nuestras experiencias con electrólito continuamente renovado permiten añadir los siguientes:

5.° Siempre que la contracción de iones cloro sea constante, la rodilla se produce a un potencial fijo e invariable que, cuando el electrólito es HCl 1,5 N, está muy próximo a los 1.500 milivoltios (11).

6.° El potencial a que se inicia la rodilla crece con la concentración de iones cloro (figura 2 de (11)).

7.° La adición de otros electrólitos eleva la densidad de corriente a que se

produce la rodilla, pero no influye en el potencial a que se inicia (figuras y de (12)).

Este último hecho experimental es más fácil de comprender, ya que su explicación se deduce sin más de cuanto se ha expuesto anteriormente. En efecto, teniendo en cuenta que para una concentración dada de iones cloro permanece fijo el potencial de la rodilla, y que las curvas densidad de corriente-potencial se desplazan hacia potenciales decrecientes al aumentar la concentración de los electrólitos, es forzoso que para alcanzar el potencial de la rodilla en estas condiciones sean menester densidades de corriente mayores.

Respecto de la rodilla en sí, existen razones que impiden interpretarla de mismo modo que las de las curvas polarográficas, es decir, como un límite del transporte por difusión: la inexistencia de proporcionalidad entre la densidad de corriente límite y la concentración de los iones cloro de un lado y la irreversibilidad del fenómeno de otro.

Interpretamos la aparición de la rodilla como un fenómeno que puede clasificarse entre los de pasividad, defendiendo tal creencia el hecho de la citada irreversibilidad observado por todos los autores que se han ocupado de esta cuestión. Por otra parte, nuestras experiencias demuestran que al variar la composición del electrólito con la adición de otros ácidos que modifican ampliamente la polarización anódica, no sufre variación el potencial a que aparece la rodilla y que además ésta no se halla ligada a la densidad de corriente, sino a la diferencia de potencial entre la disolución y el electrodo, la cual provoca una modificación del estado superficial del platino, a semejanza de lo que sucede en otros casos típicos de pasividad.

Más complicada explicación exige la influencia de la concentración de los iones cloro en la altura y el potencial del salto. En los fenómenos de pasividad la curva densidad de corriente-potencial consta de dos ramas estables y reproducibles unidas por una línea paralela al eje de potenciales que forma con la primera rama lo que hemos dado en llamar rodilla (fig. 1). Es característico del fenómeno la inestabilidad de todos los potenciales comprendidos entre las dos ramas de polarización, los cuales, si se mantiene constante la intensidad, se modifican rápidamente con el tiempo en sentido creciente; por tanto, no aparecen más que en el momento de la transición de una a otra de las dos ramas estables. Por esta razón se ha dicho repetidamente que la pasividad es un fenómeno de *todo o nada* o, hablando con más precisión, de una u otra de las dos ramas extremas de la curva densidad de corriente-potencial.

De estos hechos es fácil la explicación, teniendo en cuenta lo siguiente:

Si una región de la superficie anódica se pasiva, se eleva en ella el potencial y la corriente trata de pasar por otras zonas de potencial más bajo, por las que circula más fácilmente. Este exceso de corriente en las zonas activas facilita su pasividad. Por otra parte, las zonas pasivas están a mayor potencial que las activas que las rodean, dando origen a pares eléctricos en cortocircuito, en los que la corriente circula de la zona pasiva a la activa a través del electrodo, y de la pasiva a la activa a través del electrólito. En consecuencia, las zonas pasivas funcionan como cátodo respecto de las activas; en las primeras la corriente catódica del par se opone a la corriente anódica principal, con lo cual el pasivado tiende a desaparecer; en cambio, en las segundas la corriente anódica principal se halla reforzada por la corriente anódica del par y por la ma-

yor densidad de corriente reinante en ellas, con lo que las condiciones son propicias para el pasivado. Estas dos acciones tienden a destruirse mutuamente y en consecuencia no puede haber equilibrio estable entre ellas. Mientras haya una región activa, la pasividad no puede existir; cuando las zonas posivas son lo suficientemente amplias para producir en las activas una densidad de corriente capaz de pasivarlas, el pasivado es súbito. Puesto que la intensidad de las corrientes que tienden a pasivar las zonas activas y a activar las pasivas depende de la diferencia de potencial entre ambos estados del electrodo, si ésta es pequeña las citadas corrientes no serán apreciables y en consecuencia será posible la coexistencia de potenciales intermedios, pasándose de un modo continuo del estado activo al pasivo, con lo que el fenómeno del cambio de estado queda enmascarado.

A base de estas ideas resulta asequible explicar la influencia de la concentración de los iones cloro en la altura y en el potencial de la rodilla. En efecto, una superficie anódica pasivada representa una zona oxidante, puesto que su potencial es alto. Cabe pensar que el ión cloro puede actuar como reductor o destructor de la superficie pasiva, y así se comprende fácilmente que el pasivado exija una densidad de corriente tanto mayor cuanto mayor es la concentración de los iones cloro—segundo de los hechos experimentales citados—, o mayor es la aportación de estos iones por difusión—cuarto de dichos hechos—. Cuando la totalidad de la superficie está pasivada, la acción reductora local, llevada a cabo por el ión cloro, no es capaz de provocar el depasivado en ningún punto, pues suponiendo que tal sucediera en una zona determinada, inmediatamente se elevaría en ella la densidad de corriente a causa de su mayor potencial, lo que al instante la volvería pasiva.

El valor del potencial para el que se inicia el pasivado es constante porque representa una transformación del electrodo, que es precisamente debida a su diferencia de potencial respecto de la disolución. Los estados intermedios son, como se ha dicho, inestables y, sin embargo, cuando la superficie pasivada es pequeña, esto es, al iniciarse el pasivado, pueden existir potenciales intermedios correspondientes a una relación determinada entre las extensiones de las zonas activa y pasiva. Esta posibilidad se da especialmente cuando existe una causa química de despasivado, como es en nuestro caso la oxidación de los iones cloro. Las acciones de la corriente que pasiva y del reductor que despasiva son antagónicas y para que entre ambas exista equilibrio, será precisa una extensión de la zona pasiva, tanto mayor cuanto mayor es la concentración de los iones cloro. El aumento de extensión de la zona pasiva supone un potencial más alto en el electrodo, y así se comprende que el potencial a que se produce el pasivado, esto es, el potencial en que la acción pasivadora de la corriente vence definitivamente a la acción reductora de los iones cloro, sea tanto más elevada cuanto mayor es la concentración de aquéllos.

En todas nuestras curvas se observa bien el desplazamiento del potencial hacia valores altos sin que se produzca el pasivado. Efectivamente, la rama anterior a la rodilla, que comienza siendo cóncava hacia el eje de densidades de corriente, como normalmente sucede en las curvas de polarización, presenta después un punto de inflexión, de manera que a más altas densidades se hace cóncava hacia el eje de potenciales. Esta forma anómala de las curvas la interpretamos nosotros suponiéndola motivada por la aparición en la superficie

del ánodo de zonas pasivadas cada vez más extensas (véanse las figuras 3, 6 y 8 de (10), 2 y 4 de (11) y ... de (12).

La variación del potencial con el tiempo al producirse el pasivado, es decir, en la zona correspondiente a la rodilla, puede observarse en la figura 3 de (12). De su estudio resulta que la velocidad de evolución del potencial en mezclas de concentración fija en clorhídrico y creciente en sulfúrico, no depende de la concentración de éste, sino de la de sus iones, ya que, como en su lugar quedó dicho, la máxima conductividad del sulfúrico coincide con la máxima evolución del potencial.

La explicación de este hecho se halla teniendo en cuenta que cuando la concentración del ácido sulfúrico corresponde al máximo de su conductividad, éste actúa de manera preponderante en el transporte iónico y, como consecuencia, dificulta en cierta medida la llegada de los iones cloro por transporte electrolítico, con lo cual el ácido clorhídrico ejerce su acción despolarizante con más dificultad y el pasivado se desarrolla con más rapidez.

El hecho reiteradamente observado de que la pasivación se inicia a un determinado potencial, hace pensar, y nosotros lo aceptamos así, que la rodilla de que nos venimos ocupando representa una propiedad del platino que nada tiene que ver con la presencia o ausencia de iones cloro en el electrólito. La confirmación de esta hipótesis viene dada en primer lugar por las experiencias realizadas con disoluciones alcalinas de cloruros. En efecto, las figuras 3, 4 y 6 de (10) muestran que en tales disoluciones se produce invariablemente la rodilla, cualquiera que sea el cloruro, la concentración de éste o la de la sosa, para un potencial aproximado de 1.550 milivoltios. Y si comparamos dichas figuras con las 3, 6 y 8 de (10), 2 y 4 de (11) y 1 y 6 de (12), en que el electrólito es fuertemente ácido, veremos que también en aquéllas el potencial de la rodilla es el mismo.

En segundo lugar, y esto es aún más definitivo, la presencia de cloro iónico no es necesaria para que la rodilla aparezca, pues según la figura 8 de (10) se produce también en disoluciones de sosa sola, y precisamente para el potencial de 1.550 milivoltios.

Resumiendo: antes hemos visto que la rodilla se inicia en las disoluciones ácidas que contienen iones cloro, a un potencial en el que no influyen los demás componentes del electrólito; ahora vemos que al pasar de disoluciones ácidas a alcalinas sigue produciéndose la rodilla y para el mismo potencial. Y, finalmente, se ha evidenciado cómo ni siquiera es precisa la presencia de iones cloro para que aparezca la rodilla, lo que sigue verificándose para el mismo potencial que el señalado en los casos anteriores. Por todo lo cual, queda demostrado que la rodilla hasta hoy considerada como típica en la electrólisis del cloro ión, nada tiene que ver con éste, el cual, en todo caso, puede, por sus propiedades reductoras, elevar más o menos la densidad de corriente anódica a que se inicia, pero sin modificar el potencial.

Tercera conclusión

Además de la rodilla de que nos acabamos de ocupar, existe otra que se manifiesta a un potencial bastante más bajo y que marca el paso del estado activo y soluble del platino al insoluble y pasivo (13).

Por nuestra parte hemos hallado que el potencial crítico de tránsito de uno a otro estado es sensiblemente el mismo en todos los casos experimentales estudiados, a saber: unos 1.090 milivoltios (figuras 1 y 2 de (13) y 2 de (14)).

Con esto queda perfectamente demostrada la existencia de otras dos formas activa y pasiva del platino, con características análogas a las de otros metales menos nobles, como se deduce del estudio detallado de las condiciones de disolución y de los rendimientos, lo cual no necesita de una interpretación especial, aparte de la ya expuesta en el lugar correspondiente.

El valor constante del potencial crítico en los distintos casos indica que no influye en él la concentración de hidrogeniones del electrólito; si a esto se añade que disoluciones concentradas de cloruro de aluminio que no pueden ser extraordinariamente ácidas, producen una gran despolarización y paralelamente la disolución anódica con el máximo de los rendimientos observados, resulta muy improbable que el potencial crítico sea debido a la formación de un compuesto químico sobre la superficie del electrodo, ya que los potenciales de cualquier producto de oxidación o reducción dependen notablemente del pH del electrólito.

Parece más bien que la rodilla es ocasionada por una modificación propia exclusivamente del ánodo de platino, que ni siquiera tiene que ver con el hecho de que se disuelva o no, como puede deducirse al considerar los rendimientos y los potenciales de algunas de las experiencias de (13).

Este hecho no es único, pues A. Ríus (20) hace observar que también el hierro presenta tal fenómeno, precisamente en presencia de iones cloro.

Si un electrodo puede presentar y de hecho presenta los caracteres de una pasividad, aun renovándose continuamente su superficie a causa de la disolución, ello constituye una prueba evidente de que en tal caso el pasivado no puede ser atribuído a la formación de una capa insoluble sobre el electrodo, y de que la explicación del fenómeno ha de buscarse en una modificación propia y exclusiva del electrodo en sí.

Siendo esto así, siempre que en el electrólito existan componentes que puedan ser transformados por la corriente anódica a potenciales inferiores al crítico y las condiciones experimentales sean propicias para ello, tendremos para el ánodo utilizado la primera rama de la curva densidad de corriente-potencial, correspondiente al estado activo. Esto es lo que ocurre en algunas de nuestras experiencias con electrólitos que contienen iones cloro.

Cuando aquello no suceda, se obtendrá siempre la segunda rama de las curvas, correspondiente a la primera de las formas pasivas.

En resumen, los estados activo y pasivo de un ánodo no están necesariamente determinados por la contingencia de que aquél se disuelva o no, sino por el valor de su potencial con relación al valor crítico que marca la transición entre ambos estados.

Madrid, mayo de 1948.

Instituto «A. de Gregorio Rocasolano» de Química Física.

BIBLIOGRAFIA

(1) Notas 1 a 11 de (11).
(2) K. WIRTZ.—*Zeithchr. f. Elektroch.*, **44**, 303 (1838).
(3) TAFEL.—*Zeitschr. phys. Chem.*, **50**, 641 (1905).
(4) GURNEY Y FOWLER.—*Proc. Roy. Soc.*, **134 A**, 137 (1931).
(5) ERDEY-GRUZ Y VOLMER.—*Zeitschr. phys. chem.*, **150**, 203 (1930) y **162**, 53 (1932).
(6) LEWINA Y SARINSKY.—*Acta Physicoch. U.R.S.S.*, **4**, 491 (1937)
(7) SLENDYK Y HERASYMENKO.—*Zeitschr. phys. Chem.*, **149 A**, 126 (1930).
(8) A. RÍUS Y S. POLO.—Estos ANALES, **42** (1948). (En prensa).
(9) A. FRUMKIN.—*Discuss. Faraday Soc. Electrode Processes*, 57 (1947).
(10) A. RÍUS Y J. CALLEJA.—Estos ANALES, **42**, 917 (1946).
(11) A. RÍUS Y J. CALLEJA.—Estos ANALES, **42**, 1.037 (1946).
(12) A. RÍUS Y J. CALLEJA.—Estos ANALES, **42**, 903 (1948).
(13) A. RÍUS Y J. CALLEJA.—Estos ANALES, **41**, 961 (1945).
(14) A. RÍUS Y J. CALLEJA.—Estos ANALES, **42**, 749 (1946).
(15) S. GLASSTONE.—*Trans. Far. Soc.*, **19**, 807 (1923).
(16) BOWDEN.—*Trans. Far. Soc.*, **24**, 473 (1928).
(17) VERNON LLOYD.—*Trans. Far. Soc.*, **25**, 525 (1929).
(18) M. DE KAY THOMPSON Y C. W. RICE.—*Trans. Electroch. Soc.*, **67**, 71 (1935).
(19) HERASYMENKO Y SLENDYK.—*Zeitschr., phys. Chem.*, **149 A**, 123, (1930).
(20) A. RÍUS.—Disc. recep. Real Acad. Ciencias E. F. y N., pág. 24: Madrid, nov. (1945).
(21) A. RÍUS Y V. TEIXEIRA.—Trabajo no publicado.
(22) J. HEYROWSKY Y D. ILKOVIC.—*Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, **7**, 198 (1935).
(23) A. RÍUS Y V. ARNAL.—*Tesis Doctoral*, pág. 57-75, Universidad de Zaragoza (1930).

93. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE CARBONATOS Y SULFITOS. II DETERMINACIONES CUANTITATIVAS GRAVIMETRICAS DE CARBONATOS.—II. ENSAYOS EN MEDIO ACUOSO, UTILIZANDO COMO PRECIPITANTES SOLUCIONES DE CLORURO DE ESTRONCIO, DE CLORURO CALCICO Y DE NITRATO BARICO, *por* TEÓFILO GASPAR Y ARNAL *y* ANGEL MATESANZ ROJO.

SUMMARY

Study of the gravimetric quantitative determination of the carbonic ion of sodium carbonate, precipitating in water medium with solutions of strontium chloride. The $SrCO_3$ precipitate obtained is transformed into $SrSO_4$ which is weighed after heating to constant weight.

The precipitate obtained, employing stroqtium chloride as a reagent, granulates and filters better than when $BaCl_2$ is used

The gravimetric determinations do not register a convenient proportionality when employing samples of diverse sizes, though the deviations are smaller than when $BaCl_2$ is employed as a precipitating agent. A study of the coefficients of correction was undertaken to assure a better proportionality.

The study of the gravimetric quantitative determination of the carbonic ion of sodium carbonate employing solutions of calcium chloride in water medium was undertaken. The $CaCO_3$ precipitate obtained is transformed into $CaSO_4$ which is heated to constant weight.

The gravimetric determinations do not register a convenient proportionalty for samples of different sizes and a study of the coefficients of correction was undertaken.

The precipitation of the carbonic ion of sodium carbonate employing solutions of barium nitrate in water was tested. The granular characteristics of the precipitate are better than when $BaCl_2$ is employed.

Por las razones expuestas en el trabajo anterior, reproduciremos algunas de las propiedades de los carbonatos de estroncio y de calcio, que tengan alguna relación con el trabajo que presentamos.

CARBONATO DE ESTRONCIO

Por reacción de un óxido, de un hidróxido o de una sal soluble, de estroncio, con el CO_2 o con un carbonato alcalino, se produce CO_3Sr, que, si se opera a temperatura inferior a 0°, se puede conseguir en forma cristalina (1) (Knöfler). Se conocen varios hidratos del carbonato de estroncio.

El calor de formación, ha sido calculado, a partir del oxígeno, el estroncio y el óxido de carbono, en 251.020 calorías; a partir del CO_2 y del SrO, en 20.550 calorías—por vía húmeda—y 53.230, por vía seca (Thomsen) (2).

A partir del hidróxido y el ácido carbónico, se tiene:

$$Sr(OH)_2 + CO_3H_2 \rightarrow CO_3Sr \text{ (precipitado cristalino)} + H_2O + 21.000 \text{ ca-}$$

lorías (Berthelot) (3); y del cloruro de estroncio y carbonato sódico:

$SrCl_2 + CO_3Na_2$ (en 400 $H_2O_3 \rightarrow CO_3Sr + 2\,ClNa + 230$ cal. (Thomsen) (4).

Solubilidad.—Damos los números de Kohlrausch y Rose (5), expresados, en miligramos de sal, por litro de agua.

t	2°	10°	18°	34°
Solubilidad	7,7	11	15	26

Diferentes autores: Bineau (6), Fresenius (7), Kremers (8), Hollemann (9) indican números muy diferentes.

El carbonato se disuelve al estado de carbonato ácido, en el agua saturada de CO_2; por evaporación, la sal cristaliza bajo forma de agujas (Pleischel) (10).

Medidas de solubilidad en el agua, conteniendo CO_2 bajo una presión de 0,05 a 1,1 atmósferas, han sido efectuadas por Mc Coy y Smith (11). Haehnel (12), ha estudiado la solubilidad bajo fuerte presión: aumenta, hasta 35 kilogramos, después permanece constante; por encima de esta presión hay una solución de bicarbonato que es estable; contiene aproximadamente, 0,38 % de carbonato.

El producto de solubilidad es:

$$(Sr^{++}) \cdot (CO_3^{=}) = 1{,}567 \cdot 10^{-3} \text{ (Smth)} \qquad [13]$$

La solubilidad del carbonato de estroncio, en soluciones acuosas de sales amónicas, ha sido estudiada por diversos investigadores.

El carbonato de escroncio, puesto en suspensión en alcohol absoluto, es atacado por los ácidos acético, nítrico y sulfúrico, con gran lentitud; la neutralización completa, ocurre a los tres o cuatro meses; la adición de agua acelera la reacción proporcionalmente a la cantidad introducida.

Lo mismo que en el caso del carbonato bárico, se explica la mayor solubilidad en el agua cargada de carbónico, por la formación del bicarbonato $(CO_3H)_2Sr$, que es inestable.

Las experiencias hechas por Leavitt y Keiser (14), para aislar dicho bicarbonato, adicionando un exceso de alcohol o de éter, a la solución acuosa de carbonato ácido, dieron un resultado análogo al del bicarbonato bárico.

Haciendo reaccionar soluciones de cloruro de estroncio y de bicarbonato alcalino o de amonio, enfriando fuertemente, se obtiene

un precipitado pesado y coposo de bicarbonato de estroncio, que puede ser secado entre hojas de papel de filtro en un recinto enfriado (Keiser y Master) (15).

No forma carbonatos dobles con los alcalinos, en soluciones acuosas (Barre) (16). Unicamente, se forman, operando con sales fundidas.

CARBONATO CALCICO

Existen formas hidratadas y anhidras.

Las perlas y el nácar están formados por carbonato cálcico hidratado, diseminado en una materia albuminoide (Clement y Riviere) (17).

El carbonato cálcico exahidratado $CO_3Ca \cdot 6H_2O$ se puede obtener, por ejemplo, dejando gotear una disolución decinormal de carbonato sódico sobre otra, también decinormal, de cloruro cálcico, enfriadas a 0°; provocando la difusión entre estos líquidos, se obtiene igualmente esta variedad hidratada (18).

Del carbonato cálcico anhidro se indican distintas variedades, siendo clásicas, la calcita y el aragonito.

La doble descomposición entre los carbonatos alcalinos y el cloruro cálcico, origina de ordinario un precipitado amorfo que se transforma, poco a poco, en un producto cristalino, estando en contacto con la solución (Wattson) (19).

En ciertas condiciones se puede obtener a voluntad, la calcita o el aragonito (20). Cuando las soluciones de bicarbonato cálcico están en contacto del aire, pierden ácido carbónico, depositándose, cuando la temperatura está por encima de 30°, el aragonito, y a temperaturas más bajas, la calcita. Según Kohlschütter y Egg (21) y Vetter (22), se activa la formación de cristales haciendo pasar una corriente de aire por la solución.

Solubilidad.—Relacionados con la solubilidad se citan los siguientes ensayos, entre otros:

1.° Una solución hirviente de nitrato de cobalto origina en el aragonito, un color lila y la calcita, sólo muy lentamente, se cubre de un color azul (23).

2.° El aragonito, metido de antemano, en una solución de nitrato de plata y después en otro de cromato potásico, se colorea en rojo vivo; con la calcita no se observa reacción (24).

3.° Unicamente el aragonito, es teñido en rosa por una solución diluída de rojo Congo (25).

Acción del agua.—El carbonato cálcico se disocia en el agua y su solubilidad en ella, depende de la presión parcial del ácido carbónico (26).

Le Chatelier y Cavazzi, y también Warren (27), han comprobado que si se mantiene al carbonato cálcico, en presencia de agua hirviendo, la solución se hace, poco a poco, alcalina y hay pérdida de carbónico.

A 16°, la cal, es la fase sólida en equilibrio con la solución para presiones parciales de gas carbónico inferiores a $3{,}16 \cdot 10^{-11}$ atmósferas (Johnston y Willianson) (28).

Si una lechada de cal se satura de gas carbónico, lentamente, el carbonato de calcio aparece como fase sólida, cuando la presión parcial del CO_2 rebasa $3{,}16 \cdot 10^{-14}$ atmósferas a 16°.

En la solución, la concentración en cal disminuye, poco a poco, hasta un mínimum correspondiente a 15,9 miligramos de carbonato cálcico por litro, para una presión parcial de $3{,}73 \cdot 10^{-7}$ atmósferas (Johnston y Willianson) (28).

Los resultados obtenidos por diferentes investigadores, están de acuerdo con este mínimum de solubilidad, pero no admiten exista un equilibrio entre la solución saturada de carbono cálcico y una atmósfera totalmente exenta de ácido carbónico, que sea la causa de ese mínimum (28) y (29).

La calcita, que es la variedad, estable de carbonato cálcico, es menos soluble que el aragonito (recuérdense los ensayos citados anteriormente).

Kendall (30) da las cifras siguientes, que expresan miligramos por litro:

	A 25°	A 50°
Calcita	14,33	15,04
Aragonito	15,28	16,17
Carbonato precipitado.	14,45	15,15

La solubilidad del carbonato cálcico aumenta muy rápidamente, en cuanto la presión parcial de gas carbónico pasa de $3{,}75 \cdot 10^{-7}$ atmósferas.

El carbonato ácido es la fase sólida para presiones de gas carbónico superiores a 15 atmósferas, siendo la temperatura de 25° (31), en cambio, a 18° dicha presión debe ser superior a 30 atmósferas, para que el carbonato ácido siga siendo la fase sólida (32).

La calcita y el aragonito son más solubles en frío que en caliente, en el agua cargada de carbónico (33).

Frear y Johnston (34), han dado la relación R de las solubilidades a $t°$ y a 25° para presiones parciales de gas carbónico comprendidas entre 0,0003 y 1 atmósfera.

t	0°	10°	20°	25°	50°
R...	1,8	1,4	1,1	1	0,6

Para determinar la solubilidad del carbonato cálcico en soluciones salinas, se han hecho investigaciones especialmente en los casos siguientes: Cloruro sódico al abrigo del gas carbónico, a 25° y a la presión de una atmósfera (Camerón, Bell y Robinson) (35); a varias atmósferas de gas carbónico (Ehlert y Hempel) (36). La alcalinidad del agua en contacto del carbonato cálcico se acrecienta por adición del cloruro alcalino (Dubrisay y François) (37), y la cantidad de calcio en solución es tanto mayor cuanto la solución es más rica en cloruro.

Han hecho ensayos con el cloruro amónico a 25°, Rindell (38), y a 60° (con la calcita y el aragonito), Warinski y Kouropatwinska (39).

Con el cloruro y sulfato de magnesio, operando bajo presión de gas carbónico, han hecho ensayos Ehler y Hempel (40).

Con soluciones de sulfato sódico, al abrigo del gas carbónico, han operado Camerón, Bell y Robinson (41), y con el mismo sulfato en solución y con gas carbónico a presión, lo hicieron Ehlert y Hempel (40).

Las soluciones de nitrato amónico han sido ensayadas, a 25°, por Rindel (42).

Con soluciones de carbonato sódico han hecho experiencias Barre (43), Fedotieff (44), etc.

CARBONATOS DOBLES

El carbonato cálcico presenta, frente a los de bario y estroncio, la singularidad de poder formar carbonatos dobles de cierta estabilidad en medios acuosos.

Entre los existentes se conocen dos tipos: la pirsonita y la gaylussita. Esta última responde a la fórmula $CO_3Ca \cdot CO_3Na_2 \cdot 5\,H_2O$ y se le ha encontrado en la Naturaleza (45). Se prepara tratando el cloruro cálcico por carbonato sódico en exceso, en solución concentrada (46) o el carbonato de calcio por una solución concentrada de carbonato sódico a la temperatura ambiente (47). Igualmente se

forma cuando se utilizan soluciones concentradas en la caustificación del carbonato sódico empleando lechadas de cal.

Operando con soluciones concentradas de carbonato sódico sobre carbonato cálcico a temperaturas superiores a 30°, Barre (48) ha obtenido la pirsonita, cuya fórmula es: $CO_3Ca \cdot CO_3Na_2 \cdot 2H_2O$. Es descompuesta la pirsonita por soluciones diluídas de carbonato sódico en caliente. Los dos se descomponen también, por agua caliente, en abundancia.

Un compuesto análogo se forma con el carbonato potásico en soluciones concentradas, cuando actúa sobre el carbonato cálcico.

CARBONATO ACIDO DE CALCIO

Haciendo reaccionar una solución de cloruro cálcico (5,3 grs. en 100 c.c.) sobre otra de bicarbonato amónico (15 grs. en 10 c.c.) o sobre una de bicarbonato sódico (20 grs. en 50 c.c.) operando a 0° se obtiene el carbonato ácido de calcio. Se favorece la precipitación agregando un exceso, de alcohol o de éter, a su solución acuosa (49).

Esta sal no es estable en contacto de su solución saturada, más que a presiones, de gas carbónico superiores a 30 atmósferas operando a 18°, según Haehnel (50); Mac Coy y Smith (51) lo han conseguido, según ellos, a 15 atmósferas a la temperatura de 25°.

La solubilidad ha sido estudiada, asimismo, por dichos investigadores, que han obtenido los valores siguientes:

Temperaturas	Presión de CO_2 en atmf.	Solubilidad en Gr. CO_3Ca %	Autores
18°	35	0,380	Haehnel (1924).
18°	56	0,393	
25°	56	0,406	
45°	56	0,339	
25°	16	0,260	Mc. Coy y Smith (1911).

PARTE EXPERIMENTAL

Determinaciones con cloruro de estroncio, como precipitante.—Aplicamos en la precipitación y determinación de carbonatos, con el cloruro de estroncio, las enseñanzas adquiridas en el estudio anterior, en el que ha sido utilizado para los mismos fines, el cloruro bárico.

Al aplicar el cloruro estróncico, se llevaron todos los procesos, en forma idéntica, y pueden repetirse por completo todas las consideraciones que se hicieron anteriormente.

En el caso que presentamos existen dos ventajas: que granula mejor el precipitado formado de carbonato de estroncio, lográndose mejores filtraciones, y que la solubilidad del carbonato de este alcalino-térreo es menor que la del de bario. La solubilidad es de 0,001 grs. por 100 c. c., o sea, 10^{-5} por c. c.

Después de la sulfatación resulta una pérdida teórica de $1,2 \times 10^{-5}$ grs. de SO_4Sr, ya que el factor de transformación de CO_3Sr en SO_4Sr es igual a 1,2.

Se hicieron tres series de determinaciones, a las que si se extienden las mismas consideraciones teóricas nos proporcionan las siguientes tablas de valores:

Cuadros comparativos de los resultados reales y los obtenidos sumándoles las pérdidas teóricas debidas a los lavados.

SERIE 1.ª

P_{20}	P_{20}	L	L.1,2 10^{-5}	P_{20}+L 1,2 10^{-5}	P_{20}+L 1,2.10^{-5}
0,4338	0,4338	71 c. c.	0,00085	0,3747	0,4347
0,4349	0,4349	82 c. c.	0,00096	0,4358	0,4358
P_{10}	$2P_{10}$			P_{10}+L.1,2.10^{-5}	$2(P_{10}$+L.1.2.10^{-5})
0,2153	0,4306	79 c. c.	0,00093	0,21625	0,4325
0,2164	0,4328	80 c. c.	0,00094	0,21745	0,4347
P_5	$4P_5$			P_5+L.1,2 10^{-5}	$4(P_5$+L.1,2.10^{-5})
0,1074	0,4296	78 c. c.	0,00092	0,10835	0,4334
0,1069	0,4276	83 c. c.	0,00097	0,10785	0,4315

SERIE 2.ª

P_{20}	P_{20}	L	L.1,2.10^{-5}	P_{20}+L.1,2.10^{-5}	P_{20}+L·1,2 10^{-5}
0,4357	0,4357	77 c. c.	0,00092	0,4366	0,4366
0,4348	0,5348	76 c. c.	0,00091	0,4397	0,4397
P_{10}	$2P_{10}$			P_{10}+L.2,2.10^{-5}	$2(P_{10}$+L.1,2.10^{-5})
0,2172	0,4344	71 c. c.	0,00085	0,21805	0,4361
0,2161	0,4322	77 c. c.	0,00092	0,21695	0,4339
P_5	$4P_5$			P_5+L.1,2.10^{-5}	$4(P_5$+L·1,2.10^{-5})
0,1080	0,4320	69 c. c.	0,00085	0,10885	0,4354
0,1078	0,4312	79 c. c.	0,00090	0,1087	0,4348

SERIE 3.ª

P_{20}	P_{20}	L.	$L.1{,}2.10^{-5}$	$P_{20}+L\ 1{,}2.10^{-5}$	$P_{20}+L.1{,}2.10^{-5}$
0,4361	0,4361	86 c. c.	0,0010	0,4371	0,4371
0,4353	0,4353	82 c. c.	0,00093	0,4362	0,4362
P_{10}	$2\,P_{10}$			$P_{10}+L.1{,}2.10^{-5}$	$2\,(P_{10}+L.1{,}2.10^{-5})$
0,2172	0,4344	47 c. c.	0,00061	0,21787	0,4356
0,2169	0,4338	49 c. c.	0,00062	0,21755	0,4351

Los números, reales y teóricos, de estas tablas muestran un comportamiento análogo al del bario, en el caso del estroncio.

Los pesos obtenidos precipitando 10 y 5 c. c. respectivamente, en relación con los obtenidos con 20 c. c., mantienen la desigualdad:

$$P_{20} > 2\,P_{10} > 4\,P_5$$

Hechas las correcciones, a las cuales hacemos referencia, se tiene una aproximación mayor que en el caso del bario

$$P_{20} + L.1{,}2.10^{-5} \simeq 2\,(P_{10} + L.1{,}2.10^{-5}) \simeq 4\,(P_5 + L.1{,}2.10^{-6})$$

DETERMINACIONES CON CLORURO CALCICO, COMO PRECIPITANTE

El proceso seguido aquí es en todo análogo a los de precipitación con cloruro de bario y con cloruro de estroncio. Se distingue en que la disolución y sulfatación, la evaporación del agua y de los ácidos, es algo más delicada, por la resistencia del SO_4Ca hidratado, a ceder el agua, siendo necesario llevar con más cuidado la regulación de la temperatura, para evitar decrepitaciones.

La solubilidad del carbonato cálcico en agua es 0,0013 gr. por 100 c. c., o sea $1{,}3\times10^{-5}$. Como factor de transformación del CO_3Ca en SO_4Ca se ha tomado 1,3, por lo que resulta una pérdida después de la sulfatación $1{,}7\times10^{-5}$ gramos de SO_4Ca, por lavados.

(Aprovechamos la ocasión para hacer una aclaración, aunque innecesaria, únicamente puede servir para hacer recalculaciones, y es, que los factores de conversión se han tomado por defecto, por comodidad de operaciones.)

(Valores más correctos serían para el CO_3Ba transformado en SO_4Ba, 1,1821; para el CO_3Sr, en SO_4Sr, 1,2441, y para el CO_3Ca en SO_4Ca, 1,3602.)

Cuadros comparativos de los resultados reales y los obtenidos, sumándoles las pérdidas teóricas debidas a los lavados.

SERIE 1.ª

Peso real	Peso referido a 20 cc.	Agua de lavados	Pérdida teórica	Pesos totales teóricos	Pesos totales teóricos referidos a 20 c. c.
P_{20}	P_{20}	L	$L.1,7.10^{-5}$	$P_{20}+L.1.7.10^{-5}$	$P_{20}+L.1,7.10^{-5}$
0,3167	0,3167	81 c. c.	0,00124	0,3179	0,3179
0,3159	0,3159	83 c. c.	0,0013	0,3172	0,3172
P_{10}	$2P_{10}$			$P_{10}+L.1,7.10^{-5}$	$2(P_{10}+L.1,7.10^{-5})$
0,1569	0,3138	79 c. c.	0,00124	0,1581	0,3164
0,1574	0,3148	75 c. c.	0,0012	0,1586	0,3172
P_5	$4P_5$			$P_5+L.1,7.10^{-5}$	$4(P_5+L.1,7.10^{-5})$
0,0784	0,3136	82 c. c.	0,0013	0,0797	0,3186
0,0780	0,3120	82 c. c.	0,0013	0,07936	0,3172

SERIE 2.ª

P_{20}	P_{20}	L	$L.1,7.10^{-5}$	$P_{20}+L.1,7.10^{-5}$	$P_{20}+L.1,7.10^{-5}$
0,3168	0,3168	83 c. c.	0,0013	0,3181	0,3181
0,3161	0,3161	80 c. c.	0,0013	0,3173	0,3173
P_{10}	$2P_{10}$			$P_{10}+L.1,7.10^{-5}$	$2(P_{10}+L.1,7.10^{-5})$
0,1575	0,3150	81 c. c.	0,0013	0,1588	0,3176
0,1569	0,3138	83 c. c.	0,00135	0,15825	0,3165

SERIE 3.ª

P_{20}	P_{20}	L	$L.1,7.10^{-5}$	$P_{20}+L.1,7.10^{-5}$	$P_{20}+L.1,7.10^{-5}$
0,3159	0,3159	89 c. c.	0,0013	0,3173	0,3173
0,3165	0,3168	91 c. c.	0,0014	0,3182	0,3182
P_{10}	$2P_{10}$			$P_{10}+L.1,7.10^{-5}$	$2(P_{10}+L.1,7.10^{-5}$
0,1583	0,3166	49 c. c.	0,0008	0,1591	0,3182
0,1589	0,3178	43 c. c.	0,0007	0,1593	0,3186

Aquí se ve más concordancia que en los casos anteriores, con arreglo a los razonamientos que venimos haciendo.

DETERMINACIONES CON NITRATO BARICO COMO PRECIPITANTE

Dadas las dificultades halladas para la granulación del carbonato bárico obtenido precipitando soluciones de carbonato sódico con otras de cloruro bárico, hemos ensayado la precipitación con nitrato bárico. Efectivamente, la mejor granulación obtenida en estos ensayos han facilitado una buena filtración.

En el siguiente cuadro se exponen, además de los resultados obtenidos, representados por los pesos de SO_4Ba, los volúmenes L de los lavados.

Volumen de solución de CO_3Na_2	1.ª Serie		2.ª Serie	
	SO_4Ba gr.	L	SO_4Ba gr.	L
20 c. c.	0,5478	81 c. c.	0,5398	91 c. c.
20 c. c.	0,5516	78 c. c.	0,5393	83 c. c.
10 c. c.	0,2729	83 c. c.	0,2681	87 c. c.
10 c. c.	0,2711	80 c. c.	0,2695	86 c. c.

Volumen de solución de CO_3Na_2	3.ª Serie	
	SO_4Ba gr.	L
20 c. c.	0,5395	89 c. c.
20 c. c.	0,5391	91 c. c.
10 c. c.	0,2692	48 c. c.
10 c. c.	0,2698	44 c. c.

La 2.ª y 3.ª serie muestran resultados muy satisfactorios.

CONCLUSIONES

1. Se ha hecho el estudio de la determinación cuantitativa gravimétrica del ión carbónico, del carbonato sódico, precipitando en medio acuoso, con soluciones de cloruro de estroncio y transformando el precipitado obtenido, CO_3Sr, en SO_4Sr, que se pesa, después de calcinado, hasta pesada constante.

2. El precipitado obtenido utilizando como precipitante el cloruro de estroncio, granula mejor, favoreciendo las buenas filtraciones que el obtenido con Cl_2Ba.

3. Las determinaciones gravimétricas no acusan una proporcio-

nalidad conveniente entre los resultados obtenidos con muestras de distinta magnitud, aunque difieren menos, que en el caso de utilizar el Cl_2Ba como precipitante.

4. Se ha hecho un estudio de coeficientes de corrección para lograr mayor proporcionalidad.

5. Se ha hecho el estudio de la determinación cuantitativa gravimétrica, del ión carbónico, del carbonato sódico, precipitando en medio acuoso, con disoluciones de cloruro cálcico y transformando el precipitado obtenido de CO_3Ca en SO_4Ca, que se pesa, después de calcinado, hasta pesada constante.

6. Las determinaciones gravimétricas no acusan proporcionalidad entre los resultados de muestras de distinta magnitud.

7. Se ha hecho un estudio de coeficientes de corrección, para lograr mayor proporcionalidad.

8. Se ha hecho un estudio de la precipitación del ión carbónico, del carbonato sódico, en medio acuoso, utilizando soluciones de nitrato bárico, lográndose mejores granulaciones y filtraciones que cuando se emplea el Cl_2Ba.

Sección de Química Inorgánica del Instituto «Alonso Barba». Universidad de Valladolid.

NOTAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) KNOFLER: *Wierd. Ann.*, 1909.
(2) THOMSEN: *Ber.*, 1879.
(3) BERTHELOT: *Ann. Bur.*, 1877.
(4) THOMSEN: Loc. cit.
(5) KOHLRAUSCH y ROSE: *Z. physik. Chem.*, 1893.
(6) BINEAU: *Ann. Chim. Phys.*, 1857.
(7) FRESENIUS: *Liebigs. Ann.*, 1846.
(8) KRESMERS: *Pogg. Ann.*, 1852.
(9) HOLLEMANN: Loc. cit.
(10) PLISFHEL: *Z. phys. Nafti.* 1829.
(11) MC COY y SMITH: *J. Ann. Cem. Soc.* 1915.
(12) HAEHNEL: *J. prakt. Chem.* 1923.
(13) SMITH: *Phil. Mag.* 1831.
(14) KEISER y LEAVITT: *J. Am. Chem. Soc.* 1903
(15) KEISER y MASTER: *J. Am. Chem.* 1908.
(16) BARE: *Bull. Soc. Min.* 1878.
(17) CLEMENT y RIVIERE: *C. R.* 1912.

(18) PFEIFFER: *Arch. Pharm.* 1879.
(19) WATTSON: *Chem. News.* 1891.
(20) COPISARON: *J. Chem. Soc.* 1923.
(21) KOHLSCHÜTER y EGG: *Helv. Chim. Acta.* 1925.
(22) WETTER: *Zentr.* 1910.
(23) BILSAISKI y VAN ECK: *Chem. Zentr.* 1828.
(24) BARNES: *Chem. Zentr.* 1920.
(25) BARNES: Ibid.
(26) TARUGI: *Gazz. Chim. Ital.* 1899.
(27) WARREN: *Chem. News.* 1897.
(28) JOHNSTON y WILLIAMSON: *Chem. Snt.* 1921.
(29) JOHNSTON y WILLIAMSON: Ibid.
(30) KAENDALL: *Phil. Mag.* 1912.
(31) GANDMANN: *Z. Angew. Chem.* 1902.
(32) KADLER, FLECK: *C. R.* 1929.
(33) ROCKLINGS: *Chem. Zentr.* 1919.
(34) FREAR y JOHNSTON: *Röeklingsche Ahem.* 1919.
(35) FRANK y CARO: *Chem. Zentr.* 1900.
(36) RODOLFI: *Z. Anog. Chem.* 1907.
(37) DUDRISAY y FRANÇOIS: *C. R.* 1931.
(38) RINDELL: *J. Physik. Chem.* 1916.
(39) WARYUSKI y KOUROPATWINAKA: *J. Chim. Physic.* 1916.
(40) EHLERT y HEMPEL: *Zeit Electrochem.* 1912.
(41) CAMERON, BELL y ROBINSON:
(42) RINDEL: Loc. cit.
(43) BARRE: *C. R.* 1912.
(44) FEDOTIEFF: *Z. Anog. Chem.* 1913.
(45) BOUSSINGAULT: *Ann. Chim. Phys.* 1826.
(46) FUSTZOHE: *Ann. Chim. Phys.* 1864.
(47) KEISER y LEAVITT: Loc. cit.
(48) BARRE: Loc. cit.
(49) KEISER y LEAVITT: Loc. cit.
(50) HAEHNEL: Loc. cit.
(51) MAC. COY y SMITH: Loc. cit.

94. APLICACIONES ANALITICAS DE LA VALORACION DE SALES FERROSAS EN PRESENCIA DE IONES SULFOCIANICOS. Nota III. NUEVO METODO PARA LA VALORACION CONJUNTA DE IONES FERROSOS Y FERRICOS, *por* F. Burriel Martí y F. Lucena Conde.

SUMMARY

A new method for the joint determination of ferrous and ferric ions with dichromate and titanous sulphate is suggested. The determination of the ferric ions with titanous sulphate employing sulfocyanide as an indicator is followed by that of the ferrous ions with dichromate. This last determination is preceded by a masking of the sulfocyanide with a mercuric salt according to the method described in Note I.

En la Nota I estudiamos la valoración de sales ferrosas en presencia de iones sulfociánicos, valoración que aplicamos en la Nota II para un nuevo método de determinación volumétrica de los iones cúpricos; en esta valoración los iones sulfociánicos actuaban como estabilizadores de ios iones cuprosos. Presentamos a continuación una nueva valoración en que los iones sulfociánicos actúan como indicador en una valoración previa.

La valoración conjunta de iones ferrosos y férricos con permanganato no ofrece ninguna dificultad, ya que primeramente son valorados los primeros con este agente y a continuación se determina el total de iones férricos con disolución de sulfato titanoso en presencia de sulfocianuro (1).

La valoración con dicromato tampoco ofrece ninguna dificultad, siguiendo una marcha idéntica, tanto si se valora por un método potenciométrico como si se opera con un indicador externo, como el ferricianuro. Ahora bien, si se valora con un indicador interno la valoración es más complicada. Esto se debe a lo siguiente: Al valorar la sal ferrosa con dicromato en presencia de un indicador interno, tipo difenilamina o ácido difenilamino sulfónico, es necesario añadir ciertos iones (fosfóricos o fluoruro) que, al enmascarar los iones férricos, rebajan su potencial oxidante, evitando que produzcan un viraje prematuro del indicador. Una vez valorados así los iones ferrosos, es necesario valorar los iones férricos, por medio de la solución titanosa y empleando el sulfocianuro como indicador:

y en esta valoración se presenta el problema que al encontrarnos en presencia de iones fluoruro o fosfórico, la sal férrica no produce coloración adecuada con el sulfocianuro impidiendo la acción indicadora del $(SCN)_3Fe$.

Tal dificultad ha sido resuelta gracias al método propuesto por Schollemberger (2), especialmente para el análisis de rocas. Este investigador determina primeramente los iones ferrosos con dicromato empleando difenilamina como indicador, enmascarando los iones férricos con ácido fluorhídrico; a continuación enmascara los iones fluoruro en forma de ácido fluobórico, mediante la adición de ácido bórico, añade sulfocianuro y valora con sulfato titanoso los iones férricos.

El método que a continuación exponemos sigue un camino inverso al anterior, y permite hacer esta valoración sin necesidad de añadir ácido fluorhídrico, por lo cual lo consideramos recomendable en todos aquellos casos en que la mezcla de iones ferrosos y férricos no se obtenga por disolución de un material natural en este ácido. Su fundamento, en líneas generales, es el siguiente:

Al contrario que en todos los procedimientos anteriores, nosotros determinamos primeramente los iones férricos por medio de una disolución de sulfato titanoso aproximadamente 0,1 N, en presencia de sulfocianuro como indicador, en cuya valoración se forma una cantidad de iones ferrosos equivalente a la de iones férricos existentes en el problema, o lo que es igual, a la de sal titanosa empleada, según:

$$Fe^{\cdots} + Ti^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + Ti^{\cdots\cdot} \qquad [1]$$

A continuación, se enmascaran los iones sulfociánicos por medio de una cantidad equimolecular de iones mercúricos, y, siguiendo siempre el método expuesto en la Nota I (3), se valora con dicromato el total de sal ferrosa existente. De la sal ferrosa hallada se deduce la producida según [1] para hallar la existente en la muestra.

Parte experimental.—Se parte de soluciones de SCNK 0,5 N, $(NO_3)_2Hg$ 0,5 M, SO_4H_2 1:4, $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N. y PO_4H_3 $d=1,75$. Por otra parte se prepara una solución de sulfato ferroso amónico cristalizado purísimo conteniendo 40,2546 gr. de esta sal por litro, que corresponden a un contenido en hierro de 5,7322 gr./l., contenido que es comprobado mediante volumetría con dicromato; se prepara una solución arbitraria de sulfato férrico que analizada

gravimétricamente muestra contener 4,235 gr./l. de hierro; la primera solución contiene el hierro prácticamente en un cien por cien al estado ferroso, y la segunda al estado férrico. De ambas se toman distintos volúmenes en las sucesivas valoraciones.

Especial interés tiene la preparación y empleo de la solución de sulfato titanoso. Utilizamos sulfato y no cloruro, como es más frecuente, ya que los iones cloruro nos perturban en la posterior valoración con dicromato (Nota 1). Para la preparación de esta solución tropezamos con la dificultad de que el único compuesto de titanio de que disponemos en cantidad suficiente es el ácido titánico, no exento de agua, de la casa Merck. Este producto tiene la fórmula $Ti(OH)_4 . H_2O$. Determinamos gravimétricamente, por simple calcinación de una muestra, su contenido en TiO_2 que resulta ser 68,50 %. Para obtener una solución de sulfato titanoso a partir de este producto, seguimos la siguiente marcha: Primeramente se disuelve el ácido titánico en ácido sulfúrico, con lo que obtenemos sulfato titánico en disolución sulfúrica, y a continuación se reduce esta solución con amalgama líquida de cinc, con lo que queda una solución de sulfato titanoso en presencia de una cantidad equivalente de sulfato de cinc. Las cantidades de ácido titánico y sulfúrico a emplear se dedujeron teniendo en cuenta lo siguiente: Como una disolución de sulfato titanoso 0,1 N contiene 8 gr./l. TiO_2 y el producto de que disponemos tiene un 68,5 % de este óxido, para un litro de solución necesitaremos $8.100/68,5 = 11,6$ gr. de ácido titánico. Para calcular la cantidad de sulfúrico necesaria hemos de tener en cuenta que la sal titánica primero y la sal titanosa después han de estar en un medio suficientemente ácido para que no sufra fenómenos de hidrólisis, considerando nosotros suficientemente una acidez 2 N, para lo cual necesitaremos 55,4 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Pero como por otra parte algo de este ácido es necesario para la disolución del $Ti(OH)_4$, tratamos el producto sólido con 60 ml. SO_4H_2 conc., diluídos previamente con agua hervida hasta 500 ml. Se agita y deja reposar durante veinticuatro horas, con lo cual se disuelve en su mayor parte; al cabo de este tiempo se filtra a través de un embudo de placa filtrante. La solución de sulfato titánico la recogemos en un Erlenmeyer de 1 l., provisto de tapón esmerilado. En él se procede a la reducción, empleando como agente reductor la amalgama líquida de cinc, que tiene la ventaja sobre otros agentes de no producir desprendimiento gaseoso, de actuar con gran rapidez, y de añadir

a la solución la menor cantidad de sustancias extrañas (iones cinc). Esta amalgama la preparamos saturando 500 gr. de mercurio puro con cinc granulado, calentando en baño maría bajo capa de sulfúrico diluído.

En el Erlenmeyer colocamos junto con la disolución de Ti (IV) la amalgama, eliminamos el aire en corriente de hidrógeno, tapamos y agitamos durante cinco minutos intensamente. Al cabo de este tiempo la reducción es total. Procurando en todo momento operar fuera del contacto del aire, llevamos la solución a la bureta especial descrita por Clowes y Coleman (4). Esta solución titanosa, una vez preparada, es 0,0974 N; pero, como por una inevitable oxidación esta normalidad disminuye poco a poco, determinamos ésta diariamente según el método recomendado por estos autores. Todos los volúmenes de esta solución que posteriormente serán indicados, han sido transformados (mediante multiplicación por el factor que cada día hubiere) en los correspondientes a una solución exactamente 0,1 N.

Para realizar la valoración de iones ferrosos y férricos conjuntamente hemos utilizado y recomendamos la siguiente

TECNICA OPERATORIA

En un matraz Erlenmeyer de 500 ml. colocamos las cantidades adecuadas y distintas en cada caso de las soluciones ferrosa y férrica (exentas de cloruros). Añadimos 10 ml. de ácido sulfúrico 1:4 y diluímos hasta unos 300 ml y a continuación 10 ml. de SCNK 0,5 N como indicador; esta cantidad es inferior a la generalmente recomendada con este fin, cosa justificada ya que ella es suficiente para dar un buen viraje, y es conveniente, porque una mayor cantidad podría producir una ligera precipitación molesta en el posterior enmascaramiento con sal mercúrica. Inmediatamente se pasa una rápida corriente de anhídrido carbónico, hasta la expulsión total del aire y en atmósfera de este gas valoramos con la solución de sulfato titanoso, hasta decoloración, *sin añadir exceso de la solución titanosa*. Con unas gotas de sulfato férrico coloreamos nuevamente la solución (cualquier pequeño exceso de sulfato titanoso actuaría sobre la sal mercúrica de modo poco conveniente), se añaden 10 ml. de solución 0,5 M de nitrato o sulfato mercúrico 20 c. c. SO_4H_2 1:4 y 5 ml. de PO_4H_3 d=1,75. En este momento y si la cantidad de sal férrica existente es grande, puede observarse la formación de una ligerísima turbidez de fosfato de titanio, que, por lo demás, no perturba en absoluto. Se añade tres gotas de disolución sulfúrica de difenilamina al 1 % y valoramos con dicromato potásico 0,1 N hasta un claro viraje. Se hace la corrección de indicador. Deduciendo de la cantidad de dicromato empleada la cantidad de sulfato titanoso de igual normalidad gastados en la primera valoración, hallamos el número de ml. de dicromato que corresponden al hierro ferroso contenido en la muestra.

Para los cálculos basta tener en cuenta que:

1 ml. $(SO_4)_3Ti_2$ 0,1 N. corresponde a 0,005585 gr. de Fe (férrico)
1 ml. $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N. corresponde a 0,005585 gr. de Fe (ferroso).

Los resultados obtenidos están contenidos en la siguiente tabla:

TABLA

Fe^{+++} puesto g	Fe^{++} puesto g	$(SO_4)_3$ Ti_2 0,1 N correg. ml. A	Fe^{++} hallado g	Error %	Cr_2 O_7 K_2 0,1 N ml. B	B — A ml.	Fe^{++} hallado g	Error %
0,0423	0,0573	7,60	0,0424	+0,23	17,85	10,25	0,0572	—0,17
0,0847	0,1146	15,15	0,0846	—0,12	35,70	20,55	0,1148	+0,17
0,1270	0,1146	22,75	0,1270	—	43,25	20,50	0,1445	—0,09
0,1694	0,1146	30,35	0,1695	+0,05	50,90	20,55	0,1148	+0,17
0,1270	0,1720	22,80	0,1273	+0,23	53,60	30,80	0,1720	—
0,0847	0,2293	15,20	0,0848	+0,11	56,30	41,10	0,2295	+0,09
0,1694	—	30,35	0,1695	+0,05	30,35	—	—	—
—	0,1146	—	—	—	20,50	20,50	0,1445	—0,09

Todas las valoraciones anteriores se han realizado con toda normalidad, con excelentes virajes de los respectivos indicadores y con resultados totalmente satisfactorios. Todo ello justifica el método expuesto.

Hemos de hacer constar en lo que afecta a las cantidades de hierro con que debe operarse que, aparte de las consideraciones generales en toda volumetría, hemos de tener en cuenta que la cantidad total de hierro debe ser inferior a 0,28 gr., ya que una mayor cantidad produciría un gasto de dicromato superior a 50 ml. de solución 0,1 N, lo cual ocasiona un mal viraje de la difenilamina (5).

CONCLUSIONES

Fundándonos en el método de determinar iones ferrosos en presencia de sulfocianuro, con dicromato, descrito en la Nota I, proponemos una nueva volumetría conjunta de los iones ferrosos y férricos, a base de determinar primeramente éstos con sulfato titanoso

empleando sulfocianuro como indicador, determinando a continuación la totalidad de los iones ferrosos con dicromato. Los resultados obtenidos son muy satisfactorios.

Laboratorios de Química Analítica de la Universidad de Madrid y del Instituto de Edafología del C. S. I. C.
Octubre de 1948.

BIBLIOGRAFIA

(1) F. P. Treadwell: *Tratado de Química Analítica,* II. Barcelona, 1943, página 628.
(2) Schollenberger: *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931), 88.
(3) F. Burriel y F. Lucena: An. Soc. Fis. Quim. (B), **44** (1948), 95.
(4) F. Clowes y J. B. Coleman: *Análisis Químico Cuantitativo.* Salvat Barcelona, 1946, pág. 225.
(5) J. Knop: *J. Am. Chem. Soc.* **46** (1924), 263
L. A. Sarver y I. M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931), 2.906

Erratas observadas en las Notas I y II (Serie B, núm. 1)

Pág. 95, renglón 11: dice SCN Hg, debe decir $SCNHg^+$
Pág. 95, renglón 36: dice SO'', debe decir SO_4''
Pág. 107, renglón 6: dice $C^{\cdot\cdot}$, debe decir Cu
Pág. 114, renglón 31: dice 12,60, debe decir 12,75.

95. LA TINTURA DE ANCUSA COMO NUEVO INDICADOR DE LAS VOLUMETRIAS DE NEUTRALIZACION.

por F. BURRIEL MARTÍ Y J. RAMÍREZ-MUÑOZ

SUMMARY

We make an analytical study of the «Tincture of *Anchusa tinctoria*» with the intention of using it as an indicator in the titrations of neutralization and finding perfect changes from red to blue and *viceversa* passing into the warning violet tone.

We also find out the zone in which the change of pH takes place and its use together with other indicators as mixed indicator, and the sembility of the prepared reagent papers.

We follow with the normal procedure for the preparation of a tipical extract.

INTRODUCCION

Desde hace muchos años y en muy diversas ocasiones, la obtención de indicadores naturales utilizables en los sistemas *ácido-base* ha llamado poderosamente la atención de los investigadores, unas veces guiados meramente por un interés teórico y otras veces buscando sustitutivos de indicadores ya establecidos, entre ellos del tornasol, que han dado lugar a una serie de trabajos patentes en la bibliografía desde finales del siglo pasado hasta el momento actual, obteniéndose diferentes indicadores naturales, en especial del reino vegetal susceptibles de ofrecer tonos diferentes de color en medio alcalino o ácido.

La mayoría de los trabajos están polarizados hacia la extracción de colorantes de las partes coloreadas de las flores, obteniendo de las mismas extractos acuosos y acuo-alcohólicos con notables virajes, así Brubaker (1) obtuvo a partir de la *Rosa rugosa* un extracto rojo, que podía conservarse por adición de alcohol, aunque el medio alcohólico decoloraba algo la solución y con viraje al verde con los álcalis, y al rojo con los ácidos, a diferencia de la *Rosa gallica*, de la que obtuvo Cohn extractos que tenían color rojo fuerte con fluorescencia verde con los álcalis y color rojo débil con los ácidos.

También encontró Brubaker buenos virajes en los extractos procedentes del *Lathyrus latifolius* L., que producían color verde con los álcalis, rojo con los ácidos y quedaban incoloros en solución neutra, y también llegó a resultados aceptables con el *Iris* y con los extractos de dalias y malvas.

Fraps (2) hizo por su parte un estudio sistemático de muchos indicadores de origen vegetal, a los que llegó a clasificar en cinco grupos.

En 1929, y en nuestra Patria, Del Campo, Rancaño y García Subero (3), siguiendo la tradicción de algunas publicaciones italianas y alemanas (ver bibliografía reseñada en su publicación) obtuvieron indicadores a base de los antocianos de las flores de *Iris, Papaver somniferum* y *Geum,* determinando el pH de viraje.

Más recientemente, J. Guzmán (4) publicó un trabajo sobre la obtención de un indicador a partir de las flores de lirio, que producía color rojo con los ácidos y verde con las soluciones alcalinas, al parecer por existir una transformación del colorante, que en medio débilmente alcalino produce color azul, y al aumentar la alcalinidad pasa a amarillo, el cual, por la presencia de la forma azul, da un conjunto color verde.

Los procedimientos seguidos por todos estos autores para la obtención de los extractos han sido generalmente la maceración y extracción por el disolvente adecuado. No obstante, Giacomo Bonda (5) propone la extracción por agua en autoclave a 98-99°, tal como él hace con los frutos del *Cledodendrum trichotomum,* logrando un intenso color verde con los álcalis y amarillo con las soluciones ácidas.

La mayoría de estos indicadores naturales, sobre todo los procedentes de los antocianos de las flores sufren virajes diferentes del tornasol, y aunque desempeñan un papel análogo, no cumplen las condiciones que requiere un fiel sustitutivo. Por otra parte, algunos son difíciles de conservar, ya que mantenidos en su mayoría en soluciones acuosas, éstas se descomponen y se pierden por completo las cualidades del indicador.

Nosotros, empleando como materia prima la *Ancusa tinctoria,* hemos conseguido extractos que sufren virajes similares al tornasol y que además pueden conservarse por tiempo indefinido debido al hecho de que se emplea el alcohol como agente de extracción y conservación.

MATERIAL EMPLEADO

Para nuestro trabajo hemos utilizado la *Ancusa de tintes,* conocida con los nombres de *Alcanna tinctoria,* Tsch., *Lithospermum tinctorium* L., *Anchusa tinctoria* Desf. y *Buglosum tinctorium* Lam. planta sufrutescente, con rizoma leñoso, con numerosos ramos y

rosetas de hojas que originan tallos floríferos anuales, tallos ascendentes y tendidos con brácteas, racimos solitarios terminales, claramente escorpioideos, corola en tubo con pelos menudos, frutos irregulares y rugosos y *rizoma con la corteza purpúrea violácea que tiñe de rojo.*

Habita en la Europa Mediterránea, Hungría y Asia Menor, Egipto y Berbería y en nuestra Península en todos los lugares áridos y arenosos de la región inferior y montaña de toda la España Oriental, Central y Austral (*).

Nosotros hemos utilizado los rizomas, más comúnmente conocidos con el nombre de *raíz de ancusa* (*Radix alcannae*), que posee una materia colorante de color rojo de púrpura. Esta materia, que recibe los nombres de *Rojo de ancusa, ácido ancúsico, alcannina* o *alkannina* y que parece ser representada por la fórmula

$$C_{15}H_{11}O_4,$$

es una sustancia amorfa de color rojo pardo oscuro, con reflejos metálicos, soluble en el alcohol, en aceites, en grasas, y en éter e insoluble en agua, y presenta carácter ácido. Se ha utilizado algunas veces para dar color a los aceites y grasas, y en Farmacia para colorear ungüentos y ceratos, tratando la ancusa por éter de petróleo, y evaporando hasta conseguir una pasta resinosa, que se emplea como colorante.

Parece ser que la materia colorante que se extrae de la raíz de ancusa es un éster de un derivado de la naftazarina con el ácido tíglico, llevando una cadena arborescente y exacarbonada, con un enlace doble y un oxhidrilo.

Este OH provoca la actividad óptica *levo*, mientras que el enantiomorfo *dextro*, la *Shiconina*, se encuentra en la raíz de una planta japonesa, el *Shicón*, dándose el caso excepcional de que los dos enantiomorfos se encuentren separados en la Naturaleza y en materiales diferentes (6).

La alcannina podría clasificarse junto con una porción de naftoquinonas con radicales alkílicos superiores, tales como el Lapachol, Lomatiol, etc.

(*) Todos los datos que consignamos acerca del material vegetal utilizado, nos fueron amablemente facilitado en el Jardín Botánico de Madrid.

OPERACIONES PREPARATORIAS

La raíz de ancusa que empleamos nos fué facilitada seca y en trozos medianos, que antes de un ulterior tratamiento se redujo a trozos pequeños en un mortero.

A partir de ella ensayamos diferentes extractos (acuosos, alcohólicos, acuo-alcohólicos, en éter de petróleo, etc.), en caliente y en frío y con mayor o menor concentración de raíz (referida a peso de material en bruto), con respecto al líquido extractor (referido en volumen). A continuación reseñamos algunos de los extractos que preparamos, precisamente aquellos que poseen fisonomía más distinta y característica que han sido, en particular, los últimos, los que hemos empleado en nuestras determinaciones. Todos ellos se prepararon a partir de la raíz de ancusa fragmentada en trozos relativamente menudos y homogeneizados lo más posible antes de ser pesados y tratados:

AC-*Extracto acuoso:* Obtenido por maceración de las raíces con agua destilada durante cuarenta y ocho horas y filtrado posterior. Se obtuvo de esta manera un líquido pardo amarillento que era totalmente carente de propiedades indicadoras. Se conservó una muestra en frasco abierto y otra en frasco cerrado, y ambas, al cabo de varios días, presentaron numerosas colonias en su superficie libre, principalmente, y se descompusieron con olor desagradable.

AC-AL-*Extracto acuo-alcohólico:* Por maceración de la raíz en una mezcla a partes iguales (en volumen) de agua destilada y alcohol de 96° durante cuarenta y siete horas. Se obtuvo un líquido de color rojo vinoso que, al cabo de unos días, presentó tubidez no obstante haber sido filtrado en un principio, y el cual presentaba las propiedades indicadoras un tanto atenuadas.

RF-*Extracto alcohólico:* Por maceración de las raíces en alcohol de 96° durante cuarenta y ocho horas, *en frío*. De excelentes propiedades indicadoras, después de filtrado por papel.

SX-*Extracto alcohólico:* Se obtuvo este extracto por medio del extractor Sohxlet, habiendo pasado el alcohol por el depósito que contenía las raíces cinco veces y se suspendió la operación al observar que la última vez pasó el líquido incoloro. Se obtuvo así un

líquido rojo pardo obscuro con propiedades indicadoras inferiores a las del extracto RF.

Suprimimos en esta relación otros extractos que diferían de los señalados en las concentraciones, tratamiento en caliente, previos lavados con agua, excesiva trituración de la raíz, etc., debido a que los resultados que se obtuvieron al ensayarlos o diferían poco de las características del extracto RF o presentaban propiedades indicadoras atenuadas o no recomendables.

Para las pruebas preliminares de los extractos se preparó un tren de tubos de ensayo poniendo en todos ellos 5 c.c. de agua destilada, y con ellos se hicieron grupos de tres tubos para cada uno de los extractos a ensayar. A un tubo de cada grupo se añadieron varias gotas de ClH N., a otro varias gotas de NaOH N., y el tercero se dejó como testigo. Luego con una pipeta cuentagotas se añadió a los tres tubos del grupo 5 gotas del extracto que se estudiaba y luego se compararon resultados.

Como el indicador es de naturaleza ácida, con la adición de los extractos a los líquidos ácidos no se altera mucho su color, no obstante se hace el tono de color del conjunto más rojo que en el tubo testigo; pero sí se manifiesta un cambio de color al ser añadido el extracto a un álcali. Los extractos que se rechazaron como no aptos para ser usados como indicador dieron virajes dudosos y no definitivos, siendo el RF el que mejor respondió a todos los ensayos y es el que se eligió para el resto de los trabajos.

Podemos resumir diciendo que nuestro extracto, que nosotros manejamos con la denominación de *tintura de ancusa*, con un comportamiento análogo a la tintura de tornasol, tiene como tonos extremos de viraje:

Rojo ... ... Con los ácidos.
Azul. ... ... Con los álcalis.

El tránsito de un color a otro, la antigua teoría de Ostwald lo explicaría diciendo que las «sales alcalinas del ácido ancúsico» serían disociables y, por tanto, al disociarse, el anión libre presentaría color azul, mientras que el compuesto no disociado, en presencia de los ácidos, presentaría color rojo. Hoy más bien podemos pensar en un tránsito meroquinoide desde una forma bencenoide a una forma quinoidea que concuerda muy bien con la constitución del ácido ancúsico.

Los extractos obtenidos los hemos utilizado como indicadores en las volumetrías de neutralización, ya la tintura de ancusa sola o simultáneamente con otros indicadores en forma de indicador mixto. También nos han servidos los extractos para la preparación de papeles reactivos *tipo papel de tornasol*, de cuyo tipo de papel reactivo, con el nombre de *papel de ancusa* o *papel de alkanna* existen precedentes y del que ya E. Dietrich, en el año 1887 (7), determinó sus límites de sensibilidad.

PLAN DE TRABAJO

Para estudiar en todos sus detalles este nuevo indicador para las reacciones de neutralización hemos empleado diversas técnicas analíticas necesarias, a fin de obtener sus características fundamentales, así como la amplitud de sus aplicaciones.

Teniendo en cuenta las referencias en algunos trabajos anteriores sobre la Ancusa, encontradas en la bibliografía a nuestro alcance y basándonos en algunas observaciones deducidas de los ensayos previos que hicimos con el material *raíz de ancusa*, hemos seguido un orden en nuestros trabajos, que esquematizamos a continuación:

1.° *Separación cromatográfica de los constituyentes de la raíz*, visto el distinto comportamiento de los diferentes extractos preparados.

2.° *Determinación de la concentración de los extractos* como consecuencia de la imposibilidad de poder predecir de manera priorística la concentración de un extracto, dado el grado deficiente de homogeneidad con que se obtiene la raíz de ancusa.

3.° *Estudio de la influencia de la propia acidez del indicador* para llegar en conocimiento de algunas correcciones en las volumetrías de neutralización, incluyendo datos sobre el pH de las soluciones del indicador y la influencia de las sales neutras.

4.° *Zona de viraje*, característica primordial de todos los indicadores en este tipo de volumetrías a que destinamos nuestro indicador.

5.° *Espectros de absorción* de las diversas formas coloreadas que se obtienen en los distintos medios.

6.° *Aplicaciones del indicador en las volumetrías de neutralización*, en volumetrías directas e inversas, y en diferentes condiciones (en frío, en caliente, en medio alcohólico, etc.) haciendo referencia

a algunos indicadores mixtos preparados a base de la Tintura de Ancusa.

7.° *Papeles indicadores.*

Terminamos este trabajo enumerando las aplicaciones que puede llegar a tener este indicador, e indicando algunas consecuencias y conclusiones que resultan de nuestras observaciones y algunas citas de la bibliografía que hemos consultado.

PARTE EXPERIMENTAL

SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE LOS COLORANTES DE LA TINTURA DE ANCUSA

Al filtrar los extractos se observó que en el papel de filtro quedaban bandas diferentemente coloreadas y dado que el extracto antes de filtrar no da unos virajes tan definitivos como cuando está filtrado, nos indujo a pensar que el líquido extractor arrastraba consigo «dos principios» de la raíz de ancusa, uno sensible y el otro no.

Al parecer el principio sensible es totalmente soluble en el alcohol y pasa el papel de filtro, mientras que el no sensible, poco soluble en el alcohol y muy soluble en el agua, es conjuntamente extraído cuando se emplea como líquido extractor la mezcla acuo-alcohólica y *sólo parcialmente* cuando solamente se emplea el alcohol. Nuestra suposición la corroboran dos hechos:

1.° Cuando se pulveriza mucho la raíz de ancusa el líquido obtenido es menos sensible, pues parece que el principio no soluble se encuentra en la parte interna de las raíces y al ser pulverizadas la muestra queda más expuesta a la acción de los disolventes.

2.° Cuando se hace un lavado por maceración con agua de las raíces, el extracto obtenido más tarde por el alcohol es menos sensible que cuando se prescinde del lavado, debido a que el tratamiento por agua predispone al principio no sensible a que sea arrastrado por el disolvente en el tratamiento ulterior.

Se hicieron previamente unas separaciones capilares utilizando papel de filtro Schleichert & Schüll para análisis cuantitativo (8), obteniendo los siguientes resultados:

1.° El extracto RF sin filtrar produjo una mancha rojo violeta (fig. 1, *a*) en medio de la cual se notó un ligero sombreado. Esta separación denotaba que el líquido había arrastrado algo del principio soluble en agua, y que había quedado retenido por el papel en la parte central de la mancha.

2.° El extracto RF una vez filtrado dió una mancha similar a la anterior (fig. 1, *b*), pero totalmente nítida y uniforme. El líquido sólo contenía un colorante; el otro producto había sido retenido en el papel de filtro cuando se filtró el extracto, antes de ser utilizado.

3.° El extracto AC dejó una mancha amarillenta indicando con ello que el agua sólo extrae el principio no activo, que a su vez no es el colorante, el cual por su insolubilidad en el agua queda retenido en la raíz (fig. 1, *c*).

4.º El extracto AC-AL formó una aureola (fig. 1, *d*) difusa y coloreada y una mancha amarilla que se extendió más allá. La separación de los dos productos, diferentemente adsorbidos por el papel, quedó manifiesta.

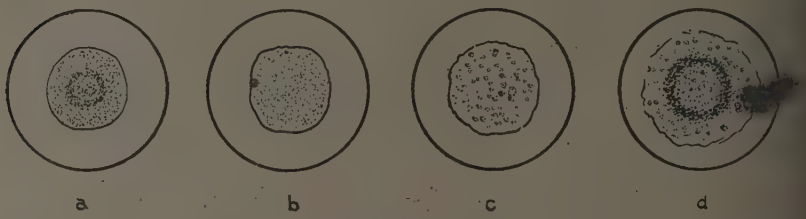


Figura 1
Separación cromatográfica de los constituyentes de los extractos de la Raíz de Ancusa.

5.º El extracto SX produjo en el papel una mancha central parduzca de bordes sinuosos y circundándola una aureola rojo violeta de bordes regulares (fig. 2). También aquí se puede hablar de separación de dos componentes, y se demuestra a la vez que el color rojo pardo obscuro que presentaba el líquido

Figura 2
Cromatograma correspondiente al extracto SX.

obtenido con el extractor era debido a que en la operación practicada en el aparato se produjo una *extracción a fondo,* con la que se arrastraron ambos principios, los cuales se mantienen en solución, y con ello decrece la sensibilidad del extracto.

6.º Un cromatograma obtenido a partir del extracto SX se eluyó con unas

Figura 3
Resultado de la elución por alcohol del cromatograma del extracto SX.

gotas de alcohol, viéndose que la zona central quedaba intacta e inmóvil, probando que el colorante no activo no se solubiliza ni arrastra por el alcohol,

mientras que el colorante que circundaba se replegó hacia los bordes exteriores (fig. 3).

7.° Un cromatograma idéntico eluído con unas gotas de agua dejó aparentemente intacta la zona central, pero prácticamente actuó sobre ella desde el

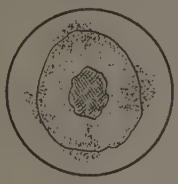


Figura 4
Resultado de la elución por agua del cromatograma del extracto SX.

momento que se perturbó el color de la zona circundante y salieron fuera de la mancha zonas amarillento rojizas, que probaban que el principio soluble no activo había sido arrastrado y salía fuera de la zona de adsorción del colorante rojo (fig. 4).

El método para obtener estas separaciones capilares ha sido el siguiente:

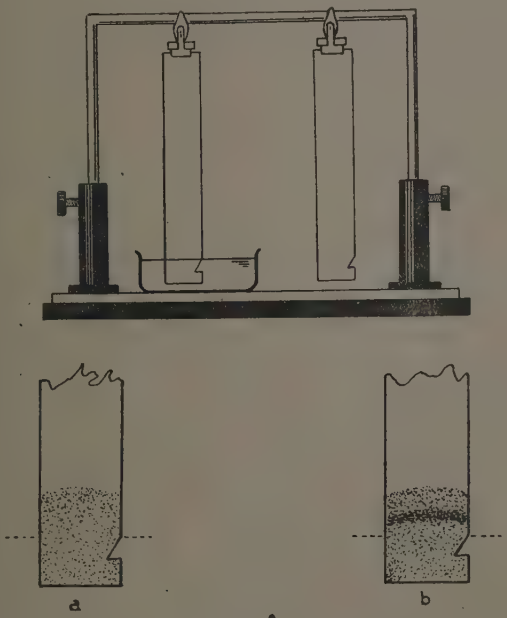


Figura 5
Aparato utilizado para la separación cromatográfica capilar.
a) Cromatograma de los extractos tipo RF ; *b*) Cromatograma de los extractos tipo AC-AL y SX.

Cada vez se colocaba un papel de filtro de análisis cuantitativo apoyado en el

cerco de un vaso de precipitados de forma que quedara bien horizontal. Entonces con una pipeta cuentagotas (siempre la misma en todas las operaciones) se dejaba caer en el centro del papel una o dos gotas del extracto que se estudiaba, permitiendo que se extendieran y sin mover el papel de su posición se dejaba secar en atmósfera libre.

Para eluir, una vez seca la mancha obtenida, se depositaban en su centro una o dos gotas del eluyente y se dejaba igualmente extender y secar sin mover el papel de ensayo.

También se han practicado separaciones capilares, siguiendo la técnica de *cromatografía ascendente sobre papel,* introduciendo tiras verticales de papel sostenidas con un sencillo aparato que se esquematiza en la figura 5, por medio de unas pinzas de presión e introduciendo la parte inferior de las tiras de papel en un cristalizador pequeño en donde se ponía el extracto a estudiar. Los extractos del tipo RF dieron cromatogramas uniformes (fig. 5, *a*) y los líquidos del tipo SX y AC-AL dieron sobre el papel dos bandas perfectamente perceptibles (fig. 5, *b*).

También se probó una separación cromatográfica en tubos para cromatografía, usándose como material adsorbente el carbonato cálcico precipitado. Se preparó una columna haciendo pasar por el tubo una papilla de carbonato cálcico en alcohol auxiliándose de la succión de una trompa de vacío, y cuando se consiguió tener una columna uniforme sin falsas vías, se hizo pasar a través de la columna, sin haber hecho un filtraje previo al líquido, extracto AC-AL. Desde el primer momento se observó la formación de dos capas en la columna adsorbente: Una restringida casi exclusivamente formada por el producto no soluble en alcohol, de color parduzco, y otra zonas más amplia de color lila perteneciente al producto coloreado soluble en alcohol. Por elución con alcohol la zona coloreada en lila pudo extenderse e incluso arrastrarse por completo.

DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE LOS EXTRACTOS

En la exposición de nuestros trabajos y al hablar de las diferentes determinaciones que realizamos, usamos frecuentemente la denominación *Tintura de Ancusa,* refiriéndonos siempre a un extracto tipo que antes señalamos con el símbolo RF, es decir, un extracto obtenido por maceración de las raíces con alcohol, en frío, y posterior filtrado.

Con el fin de fijar las concentraciones de los extractos y dado el caso que no se puede partir de un buen extracto seco puro, hacemos un estudio analítico de la concentración de los extractos obtenidos para así fijar el más apropiado para su empleo.

Como referencia usamos como patrones:

a) Una tintura preparada según las condiciones expresadas (Solución RF).

b) El extracto obtenido con el extractor Soxhlet (Solución SX),

y de ellos hallamos el extracto seco, para lo cual taramos unas capsulitas planas y evaporamos a baño maría unas muestras de 10 c. c. de las soluciones referidas, obteniendo como resultado de varias determinaciones:

Solución RF ... ... $4{,}9_5$ $^0/_{00}$

Solución SX ... ... $15{,}9_5$ $^0/_{00}$

Estas soluciones son empleadas como patrones en las determinaciones colorimétricas y sirven de base para obtener las curvas de los colorímetros, empleando primeramente el conocido colorímetro universal de la casa LEITZ, tipo DUBOSQ, de tres cuerpos, con iluminación inferior con lámpara alimentada con batería de 6 v.

Para este tipo de determinaciones sólo utilizamos uno de los cuerpos integrado por dos cubetas y dos vástagos de vidrio, ambos con movimiento independiente.

A partir del extracto SX se preparan una serie de soluciones por dilución con alcohol de 96° para obtener así soluciones tipos de 90 %, 80 %, etc., hasta 10 % de la primitiva. En las determinaciones utilizamos el extracto SX como

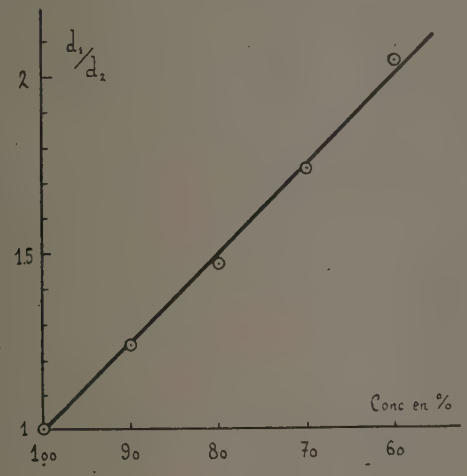


Figura 6

Curva del colorímetro tipo Dubosq, de la casa Leitz, para el extracto SX en el intervalo 100-60 %.

patrón de comparación y hacemos para cada una de las muestras tres lecturas a diferentes espesores del líquido patrón, buscando las relaciones d_1/d_2, en donde d_1 es el espesor del líquido problema y d_2 el espesor de la columna de líquido patrón. Calculadas las medias correspondientes a las relaciones entre alturas de líquido, se llevan a una gráfica (fig. 6), en donde ponemos en abscisas concentraciones en % y en ordenadas los valores de dichas relaciones. Si se llega a un momento en que no se cumple la ley de BEER, las desviaciones serán mínimas cuando las relaciones entre los espesores sean lo más próximas posible a la unidad. En una curva construída siguiendo el criterio que hemos señalado sólo se puede considerar una buena proporcionalidad entre concentración y relaciones en un intervalo, que en nuestro caso está comprendido entre el 100 % y el 60 %.

En casos particulares en los que se trate de hallar concentraciones de soluciones problemas para las que las relaciones calculadas se encuentren sobre

la curva en un intervalo correspondiente a una variación de 10 a 20 %, es decir, comprendido entre dos o tres puntos experimentales, el fragmento de curva se puede considerar como una recta, pues al «rectificarla» no se imprime un grave error. Así, dos extractos obtenidos sensiblemente en las mismas condiciones, siguiendo la técnica general, y halladas las relaciones con respecto al patrón en este colorímetro nos dan los siguientes resultados:

MUESTRA	d_1/d_2	%
A	$3,7_8$	44
B	$3,4_1$	47

De estos resultados deducimos que las determinaciones de concentración por este método nos dan valores con un margen de error aproximadamente de

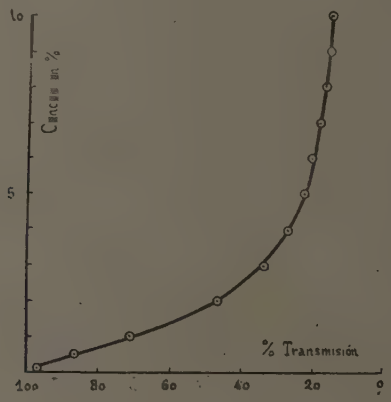


Figura 7
Curva del fotocolorímetro ETCO para el extracto FF (100 %).

± 3 %, debido en parte al método, pero en su mayoría al proceso de preparación del extracto (con respecto al extracto SX como 100 %).

Empleando el fotocolorímetro Etco con un montaje idéntico al que recomiendan F. Burriel Martí y V. Hernando (9) hemos intentado utilizar las soluciones RF diluídas empleadas en otras determinaciones colorimétricas, pero la gran sensibilidad de este fotocolorimétrico, incluso para las soluciones más diluídas, arroja una gran absorción, que se traduce en valores pequeños de las transmisiones a pequeños espesores, como es el del tubo laboratorio. Preparamos, pues, soluciones más diluídas, del 0,1 % al 10 %. En la escala del aparato se leyeron directamente transmisiones en tantos por ciento y de estos valores pasamos a densidades ópticas por las tablas del aparato.

Llevamos los valores obtenidos a una gráfica, en donde ponemos en ordenadas concentraciones en tantos por ciento y en abscisas tanto por ciento de transmisión (fig. 7). Para comprobar el cumplimiento de la ley de Beer lleva-

mos a otra gráfica (fig. 8) en abscisas las densidades ópticas correspondientes (multiplicadas por 10) y en ordenadas concentraciones en tantos por ciento, resultando de esta manera, en lugar de la recta esperada, una curva con la concavidad hacia arriba. Esto es debido a que *el colorante en muy pequeñas concentraciones es de un color diferente (rosa violáceo) al color que aparece en mayores concentraciones (rojo)*. Gráficamente interpretamos este tránsito llevando en abscisas en el papel semilogarítmico las concentraciones en tantos por ciento y en la escala logarítmica (ordenadas) los tantos por ciento de transmisión. Los primeros puntos están sobre una recta, los últimos también, pero en otro tramo de recta diferente, mientras que la zona intermedia (de 3 a 5 %)

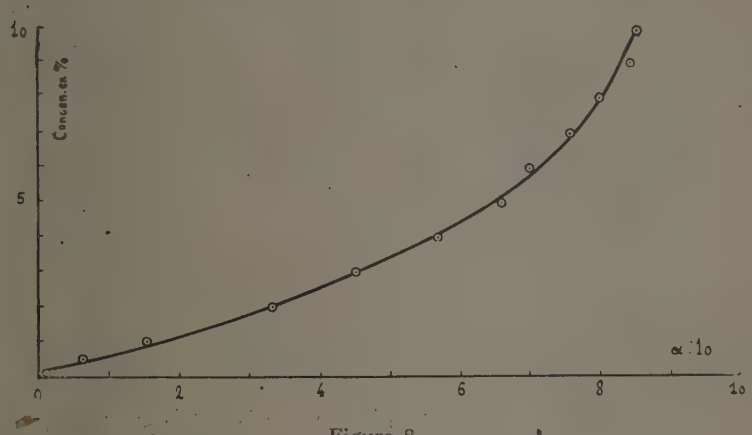


Figura 8
Curva «densidad óptica-concentración» del fotocolorímetro ETCO para el extracto RF (100 %).

presenta una visible «inflexión» que corresponde a la intersección de los dos tramos de recta.

En el fotocolorimétrico hemos utilizado para nuestras determinaciones el filtro color verde.

Resumiendo, podemos decir que las curvas obtenidas tienen un valor informativo, es decir, nos ponen de manifiesto en cada caso particular el intervalo de concentración dentro del cual pueden utilizarse las condiciones de trabajo de cualquiera de estos aparatos.

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA PROPIA ACIDEZ DEL INDICADOR

Dada la circunstancia de que la *Tintura de Ancusa* tiene carácter ácido, es natural que necesitará una fracción de álcali para ser neutralizada la cantidad de indicador que corrientemente se debe utilizar al hacer una valoración volumétrica de neutralización, introduciendo así un error en la determinación debida a la misma acidez del indicador.

Para determinar la acidez del indicador se realizan volumetrías sucesivas

con cantidades crecientes de indicador medidas en gotas de tintura utilizando NaOH N 10, $f=0{,}9934$, poniendo en el vaso bajo la bureta *únicamente la tintura*, para evitar acciones extrañas y operando sobre fondo blanco, y a ambos lados del vaso de prueba se colocan dos vasos testigos, uno con tintura virada al rojo por adición de ácido y otro con tintura virada al azul por adición de álcali.

Operando con una microbureta de vástago de 3 c. c. dividido en centésimas de centímetro cúbico obtenemos tres series de valores: una de ellas corresponde a los c. c. de NaOH N/10 necesarios para pasar del color rojo a la aparición del tono violeta, otra serie que corresponde a las adiciones necesarias para llegar al tono violeta franco y una última que señala las adiciones de álcali necesarias para llegar al tono azul (fig. 9).

Hacemos también una prueba similar utilizando las mismas cantidades

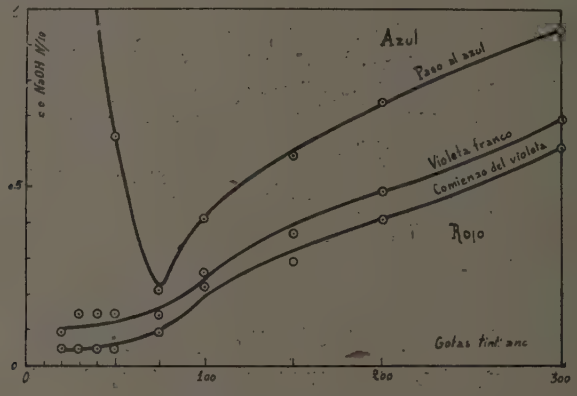


Figura 9

Influencia de la acidez del indicador.
C. c. de NaOH N/10 necesarios para lograr los virajes de la tintura de Ancusa, poniendo en los vasos únicamente la tintura.

crecientes de indicador, la misma microbureta y valorando con la misma NaOH N/10, pero poniendo en los vasos de ensayo, junto con las gotas de tintura, 1 c. c. de HCl N/10, $f=1{,}0032$ en cada uno de ellos. Llegamos a obtener esta vez otras series de valores expresados en c. c. de NaOH N/10, de los que deducida la cantidad de NaOH que consume en cada una de las pruebas el c. c. de HCl N 10, nos producen unos resultados similares a los obtenidos anteriormente.

Con los datos experimentales hemos obtenido curvas triples, que nos dan la variación de la cantidad de NaOH consumida en función del número de gotas del indicador, y que señalan los pasos al violeta, violeta franco y al azul.

En la figura 9 se observa fundamentalmente tres regiones:

a) Una región inicial, que debido a la escasa concentración de indicador es difícil poder distinguir *visualmente* la aparición del color azul, no obstante una gran adición de reactivo.

b) Una región media, en la que se llega a un óptimo de concentración para la cual ya se distingue perceptiblemente la aparición del azul.

c) Una región final, en la que subsiste *un cierto paralelismo* entre las curvas, permaneciendo prácticamente uniforme el salto de una curva a otra.

Inversamente, hacemos una nueva prueba colocando en los vasos de prueba, juntamente con las cantidades crecientes de indicador, medidas en gotas de tintura, 1 c. c. de NaOH N/10, f=0,9934, y con la misma bureta que antes utilizábamos vamos añadiendo ahora HCl N/10, f=1,0593. Como el indicador consume parte del álcali que se añade a las muestras, las cantidades de ácido añadido son siempre menores a 1 c. c., y obtenemos ahora también tres series de valores que corresponden a las cantidades de HCl N/10 que hay que añadir para que cada muestra comience a tomar tono violeta, pase al violeta franco y por último al rojo. También esta vez, teniendo en cuenta la cantidad de HCl

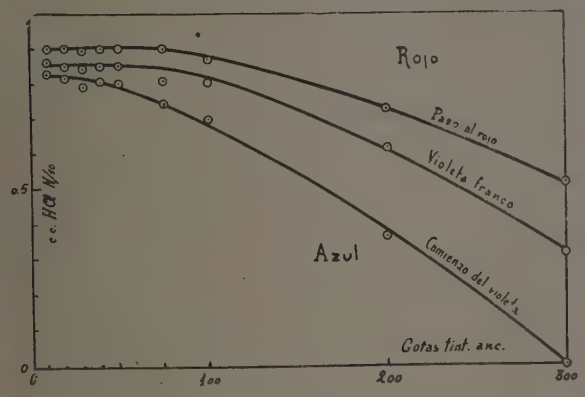


Figura 10
Influencia de la acidez del indicador.
C. c. de NaOH N/10 que consume el indicador de la cantidad de NaOH colocada junto con las muestras de Tintura de Ancusa.
En ordenadas se expresan los c. c. de HCl N/10 necesarios para neutralizar el resto de NaOH no consumida y lograr los virajes.

que necesita para ser neutralizado el c. c. de NaOH puesto en los vasos, se encuentran unas diferencias que corresponden a la fracción de álcali consumida por el indicador en estas nuevas condiciones (fig. 10).

En las curvas de la figura 10 no se observan anomalías, porque normalmente es más fácil apreciar la aparición de color rojo por eliminación del azul, cualquiera que sean las concentraciones del indicador.

Hemos realizado estas pruebas con cantidades de indicador que varían desde 5 gotas hasta 300 gotas de Tintura de Ancusa. Como resumen de nuestros datos experimentales y teniendo en cuenta las observaciones hechas en estas determinaciones podemos resumir en la forma siguiente:

Cuando se añade NaOH con la bureta sobre un líquido ácido que lleva el indicador habrá que añadir la fracción necesaria para neutralizar el ácido

libre y además un incremento para lograr que el indicador pase al color violeta que se toma como punto final de la valoración, de aquí que a los valores encontrados en las determinaciones se tengan que *restar* incrementos correctivos que se expresan en la tabla:

N.º de gotas de Tintura Ancusa	Empleando Na OH N/10 c. c.	Empleando Na OHN/1 c. c.
10	—0,04	—0,004
30	—0,06	—0,006
50	—0,08	—0,008
100	—0,14	—0,014
200	—0,20	—0,020

Por el contrario, cuando se añade ácido con la bureta teniendo en el vaso el líquido alcalino con el indicador, el color violeta aparece antes de que se haya neutralizado todo el álcali libre por el ácido valorado, por lo que se habrá de *sumar* a los valores encontrados incrementos correctivos que se resumen en el siguiente cuadro:

N.º de gotas de Tintura Ancusa	Empleando HCl N/10 c. c.	Empleando HCl N/1 c. c.
10	+0,10	+0,010
30	+0,11	+0,011
50	+0,12	+0,012
100	+0,15	+0,015
200	+0,30	+0,030

Con los datos de estos cuadros construímos la curva definitiva de corrección que mostramos en la figura 11.

De todo lo anterior se deduce que cuando se opere con *Tintura de Ancusa* como indicador, teniendo ésta una concentración de 4,5-5 ‰ expresada en extracto seco, y empleando 10-20 gotas de Tintura para 50 c. c. de líquido problema o bien 20-30 gotas para un volumen de problema de 100 c. c., se comete un error de ±0,01 %, totalmente despreciable, ya que la corrección de indicador para el intervalo de 10 a 30 gotas es del orden de ±0,01 c. c. expresado en líquidos valorados normales. Es así que sólo se habrá de tener en cuenta la corrección de indicador, bien cuando se opere con soluciones valoradas diluídas N/5, N/10, etc., o cuando se desee emplear una concentración mayor de indicador con respecto al volumen de problema.

La *Tintura de Ancusa*, debido a su carácter débilmente ácido y a la débil concentración en que se emplea en las valoraciones, producirá una escasa variación de pH cuando se diluye la *Tintura de Ancusa* en agua destilada.

Investigamos, pues, el pH de las soluciones de indicador, añadiendo cantidades crecientes del mismo medidas en gotas de Tintura a una muestra de agua destilada de pH muy próximo a 7. A 50 c. c. de agua se va añadiendo *Tintura de Ancusa* con un cuentagotas (el mismo que se emplea en todos nuestros trabajos, al que corresponden 17-19 gotas por c. c.) y se hacen lecturas sucesivas con el pH-Electrómetro de M. BELENGUER y se leen m V. en el aparato de medida, empleando como electrodos el electrodo de calomelanos y el electrodo de antimonio, limpio perfectamente con un papel de esmeril muy fino antes de cada serie de valoraciones. Los valores de m/V. leídos se pasan a valores de pH por medio de la curva del aparato. Una vez añadidas 300 gotas

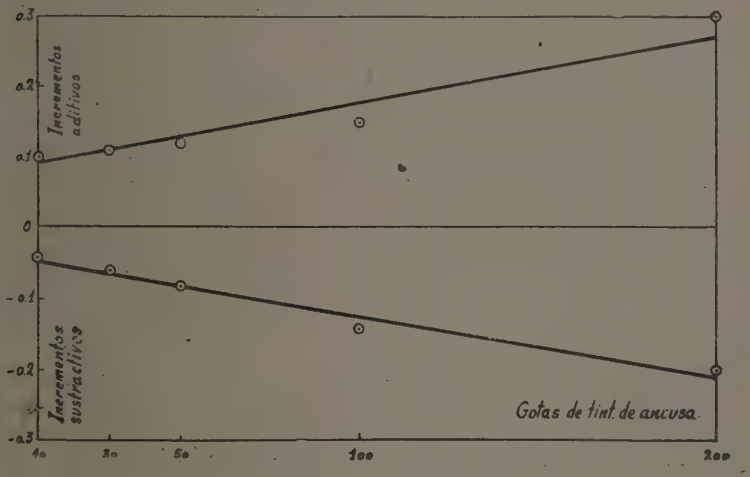


Figura 11

Incrementos aditivos y sustractivos de corrección de indicador.

de tintura a los 50 c. c. de agua se comienza a añadir NaOH N 10, $f = 0{,}9934$, y se siguen leyendo milivoltios con el mismo aparato, llegándose a valores que, junto a los encontrados en la medida de pH de las soluciones de indicador, se resumen en la gráfica de la figura 12.

Los valores encontrados en estas determinaciones concuerdan con los valores que hemos encontrado anteriormente al calcular la corrección de indicador. El paso a violeta, en las proximidades de pH = 7, precisa una adición de NaOH N/10 próxima al orden de 0,3 c. c., tal como habíamos encontrado, y también el paso al azul, en los dominios de pH = 10,5, corresponde a una adición del orden 0,6-0,7 c. c., también concordante con los anteriores valores

Otra comprobación que hacemos es una comparación entre dos potenciometrías: una en donde valoramos potenciométricamente 50 c. c. de HCl N/10, $f = 1{,}0593$, diluídos con 50 c. c. de agua destilada, añadiendo con la bureta NaOH N/10, $f = 0{,}9934$, y otra en donde valoramos potenciométricamente otros 50 c. c. de HCl N/10 frente a NaOH N 10 en presencia también de 50 c. c. de agua destilada, y poniendo junto con el ácido 100 gotas de Tintura de

Ancusa. Las medidas las hacemos utilizando electrodo de antimonio, y los valores experimentales los resumimos en una gráfica (fig. 13), en donde se ponen en abscisas c. c. de NaOH N/10, $f=0{,}9934$, y en ordenadas los valores de pH que calculamos a partir de los m.V. leídos en el aparato, utilizando para transformar m.V. leídos en unidades de pH las curvas del aparato. En

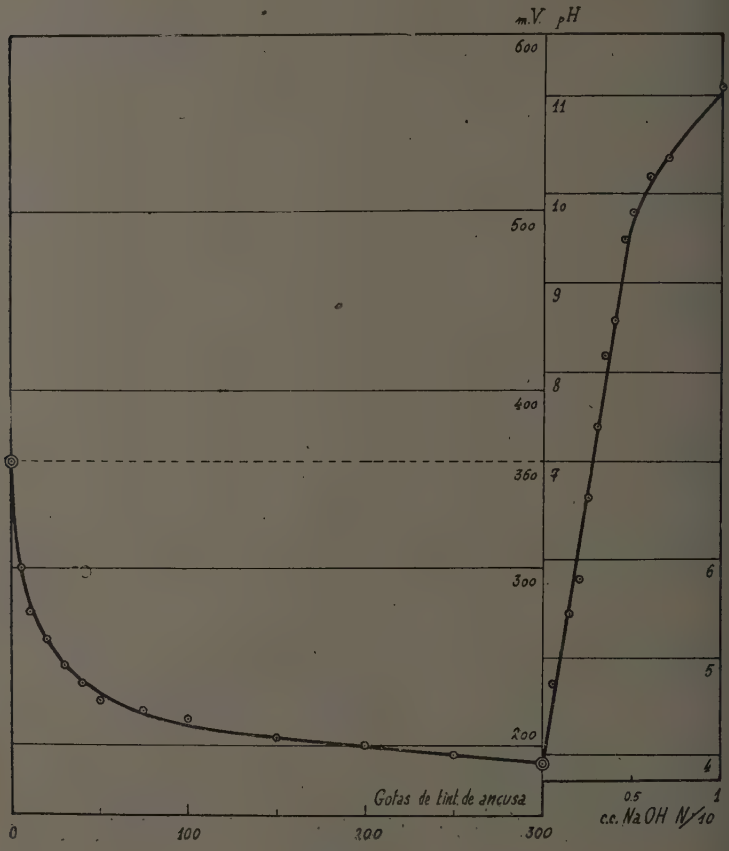


Figura 12

pH de las soluciones acuosas de Tintura de Ancusa y curva potenciométrica de comprobación de la influencia de la acidez del indicador.

esa gráfica se señalan las zonas de viraje de la Tintura de Ancusa. La curva correspondiente a la muestra con Tintura de Ancusa corta a la paralela que corresponde a pH=7 en un punto 0,2 c. c. superior al punto en que corta a dicha paralela la curva de la muestra sin Ancusa. El orden de este error (orden de 0,2 c. c.) corresponde con bastante exactitud a los valores encontrados por nosotros en la corrección debida a la acidez del indicador.

Debido a que tanto la disociación como la absorción de la luz por los indicadores está influída por la presencia de sales neutras, hemos realizado algunas valoraciones potenciométricas aumentando la concentración salina que corresponde a la que normalmente se encuentra en el punto de equivalencia de las volumetrías de neutralización.

En las potenciometrías que preceden, al neutralizar 50 c. c. de HCl con

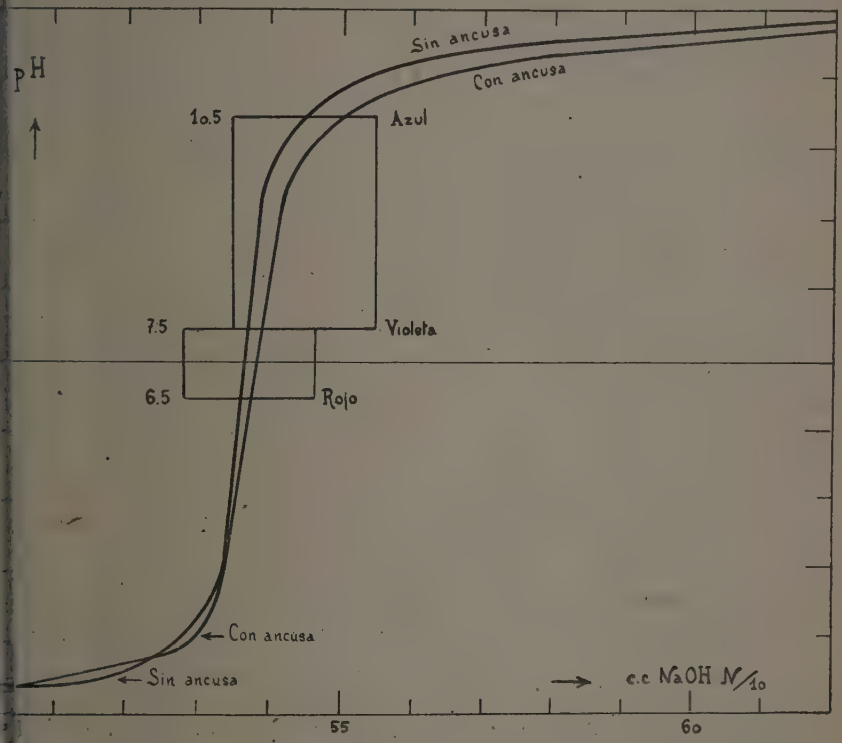


Figura 13

Comparación de las curvas potenciométricas logradas sin Tintura de Ancusa y en presencia de Tintura de Ancusa (100 gotas), como comprobación de los resultados de la corrección del indicador.

Obsérvese la ligera diferencia de las dos curvas en cuanto a su desplazamiento en la región de pH=7 debido a la acidez del indicador y a la caída del tramo superior de la curva «con Ancusa», como consecuencia de la coexistencia del indicador como electrólito débil junto al ácido valorado que se utiliza como «problema».

50 c. c. de NaOH (ambos N/10) en presencia de 50 c. c. de agua destilada, el volumen aproximado de 150 c. c. que resulta en el punto de equivalencia queda aproximadamente N/30 con respecto al ClNa que se forma, concentración que queda comprendida entre los valores que suelen oscilar las concentraciones de las mezclas reguladoras.

Operamos ahora con soluciones N sin adición de agua destilada y realizamos diversas valoraciones potenciométricas para estudiar la posible influencia de sales neutras, operando con las muestras siguientes:

1.ª 20 c. c. NaOH N.

2.ª 20 c. c. NaOH N.
X gotas de Tintura de Ancusa.

3.ª 20 c. c. NaOH N.
X gotas de Tintura de Ancusa.
0,2 grs. de SO_4Na_2.

4.ª 20 c. c. NaOH N.
X gotas de Tintura de Ancusa.
0,2 grs. de ClNa.

5.ª 20 c. c. NaOH N.
X gotas de Tintura de Ancusa.
0,4 grs. de ClNa.

Los factores de NaOH N puesta en los vasos de prueba y del HCl N utilizado en las valoraciones son:

NaOH N, $f=0,9639$
HCl N, $f=1,0278$

En la figura 14, que corresponde a la valoración de las muestras 1.ª y 2.ª, hemos dibujado las zonas de viraje de la Tintura de Ancusa comparativamente con las que corresponden al Rojo de Metilo, Naranja de Metilo y Fenolftaleína.

Las curvas correspondientes a estas potenciometrías son todas ellas similares, sólo afectadas de muy pequeñas diferencias, y en lo que concierne al comportamiento del indicador en presencia de estas variables concentraciones salinas, podemos manifestar que no se observa ningún cambio sensible, obteniendo perfectos virajes, en particular en la zona útil del indicador, máxime operando como lo hemos hecho con soluciones normales.

ZONA DE VIRAJE DEL INDICADOR

Hemos comprobado a lo largo de nuestros trabajos que el indicador tomaba color rojo con los ácidos y azul con las bases, siempre que se añadiera al líquido ácido o alcalino unas gotas del indicador en solución alcohólica (Tintura), y también se ha observado que al hacer las volumetrías empleando este indicador pasaba del azul al rojo, adquiriendo un tono violeta intermedio cuando añadíamos ácido valorado al problema alcalino, o del rojo al violeta y luego más tarde a violeta azulado intenso cuando se añadía álcali valorado sobre el problema ácido, habiendo servido la tonalidad violeta que aparece al operar

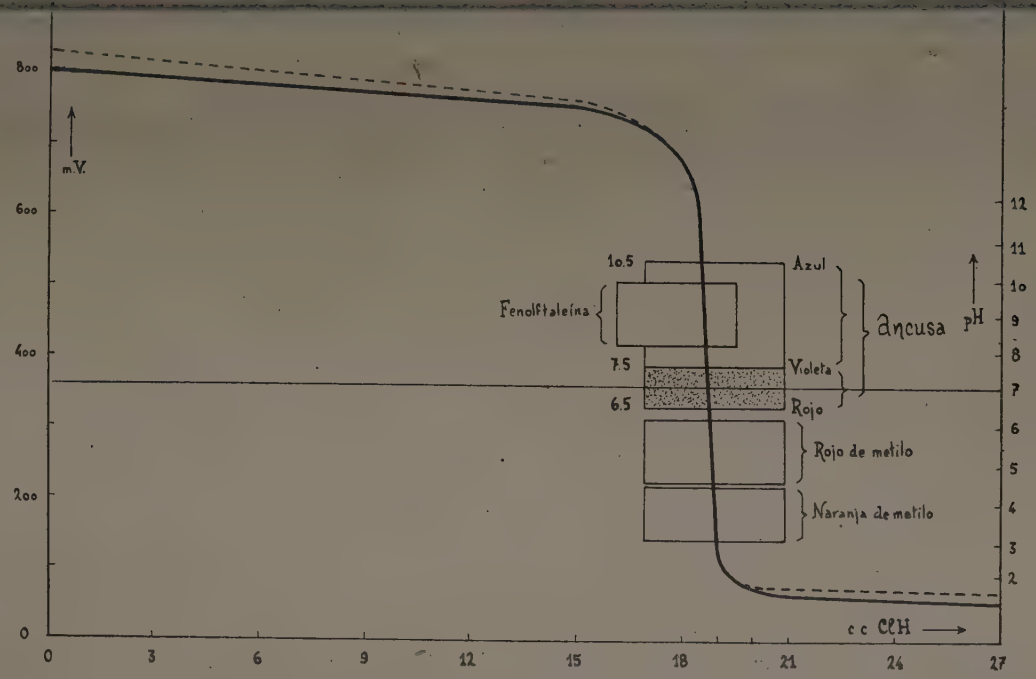


Figura 14

Comparación de las curvas potenciométricas correspondientes a la muestra primera, sin Tintura de Ancusa (------) y a la muestra segunda, con Tintura de Ancusa (———).

Obsérvese la coincidencia en la región de pH=7 y el desplazamiento en el comienzo y final de la curva, debido a la acidez del indicador. No obstante, empleando la cantidad de indicador recomendada, no hay error en el punto de equivalencia.

con ácido en la bureta como *color avisador*, ya que según los datos experimentales la equivalencia, o sea el punto final, se alcanza precisamente en el paso del violeta al rojo.

Al hacer las volumetrías potenciométricas observamos que teniendo el líquido alcalino al comienzo de las valoraciones y por tanto de color azul por adición de Tintura de Ancusa, al ir añadiendo ácido empieza a aparecer el color violeta al añadir de 18,4 a 18,5 c. c. de HCl N, $f=1,0278$, cifras que corresponden en m.V (leídos usando electrodo de antimonio) en las muestras 2.ª, 3.ª y 4.ª (en presencia de Tintura de Ancusa) a 535, 560 y 555 m.V., los cuales arrojan una media de 550 m.V., y que precisamente corresponden a un pH 10,70. Este color violeta se hace totalmente patente e inconfundible a 515, 485 y 470 m.V. (para las mismas muestras), o sea, con una media de 490 m.V., que corresponden a su vez a pH $9,6_5$, en donde ya se puede asegurar que ha desaparecido el azul, pasando a un violeta intenso, más bien violenta azulado.

Inversamente, al añadir NaOH a un problema ácido vamos midiendo m.V. y encontramos que el color rojo debido al medio ácido pasa a violeta a 325-340 m.V. (en una prueba expresamente hecha para determinar este paso), valores que corresponden a un pH $6,3$-$6,6_5$.

Con esto quedan fijados dos puntos:

1.º Pérdida del azul por paso a violeta fuerte ... ... pH $10,7_0$
2.º Pérdida del rojo por paso a violeta débil ... ... pH $6,4_5$

o sea, con un error, a lo sumo, de $\pm 0,2$ unidades de pH, podemos señalar como

Zona de viraje: 6,5-10,5

Esta amplia zona de viraje no es en realidad la verdadera zona de viraje del indicador, ya que hay un paso de violeta débil a violeta fuerte cuando vamos agregando NaOH a un problema y precisamente aparece este paso a pH menor de 10,5, luego aparecerán las transiciones:

Medio ácido

1.ª { Rojo. / Violeta débil.

2.ª { Violeta débil / (pasando por violeta fuerte). / Azul.

Medio alcalino

La transición que más nos interesa es la que va de rojo a violeta débil, más aún cuando no se llega al azul sino al añadir mucho álcali cuando se valoran líquidos ácidos con NaOH u otro álcali contenido en la bureta, pues entre otros factores, la aparición del azul depende también de la dilución a que se llega durante la valoración.

Por otra parte, y como rectificación de lo que deducimos de los trabajos de laboratorio, comprobamos que no se alcanzan iguales tonos de color si se echa Tintura de Ancusa sobre un problema alcalino o el álcali sobre la disolución acuosa de Tintura de Ancusa. Y lo mismo sucede con las soluciones ácidas. Para comprobar el fenómeno tomamos cuatro vasos y en ellos se ponen los reactivos que se consignan, haciendo las adiciones en el orden en que se indican:

1.º 3 c. c. NaOH N.
Agua destilada hasta 50 c. c.
X gotas de Tintura.
Aparece: Color azul.

2.º 47 c. c. agua destilada.
X gotas de Tintura.
3 c. c. NaOH N.
Aparece: Color violeta intenso.
Medido el pH de ambas soluciones con el pH-Electrómetro (electrodo de antimonio) encontramos para las dos alrededor de 730 m.V., que corresponde a un pH mayor que 13, valor que concuerda aproximadamente con el que resulta al calcular el pOH que corresponde a esta concentración de NaOH.

3.º 3 c. c HCl N.
Agua destilada hasta 50 c. c.
X gotas de Tintura.
Aparece: Color rojo.

4.º 47 c. c. de agua destilada.
X gotas de Tintura.
3 c. c. de HCl N.
Aparece: Color rosa violeta.
El pH-Electrómetro nos da para ambas soluciones alrededor de 105 m.V., que corresponden a un pH $2{,}2_5$, próximo también al que resulta al calcular numéricamente el pH de la solución.

De aquí que sea preferible siempre poner la Tintura de Ancusa sobre el líquido alcalino o ácido que se quiera valorar, y ya se sabe que si aparece color azul al añadir la Tintura, el líquido problema tiene un pH igual o mayor que 10,5; sin embargo, los carbonatos o bicarbonatos toman color violeta al añadírsele Tintura, debido al pH débilmente alcalino que les corresponde a sus disoluciones.

Para llegar a resultados definitivos utilizamos el colorímetro de la casa Leitz, tipo Dubosq, de tres cuerpos preparando previamente las siguientes soluciones:

1.ª *Azul*.—Colocamos en un vaso una cierta cantidad de NaOH N, agua destilada hasta 50 c. c. y V gotas de Tintura de Ancusa.

2.ª *Violeta.*—Algo menos de 50 c. c. de agua destilada, V gotas de Tintura de Ancusa y luego NaOH N hasta hasta lograr un tono violeta neto.

3.ª *Roja.*—En el vaso HCl N y agua destilada hasta 50 c. c. y V gotas de Tintura de Ancusa.

4.ª *Neutra.*—50 c. c. de agua destilada y V gotas de Tintura de Ancusa, que comunican al líquido un tono rosa violado.

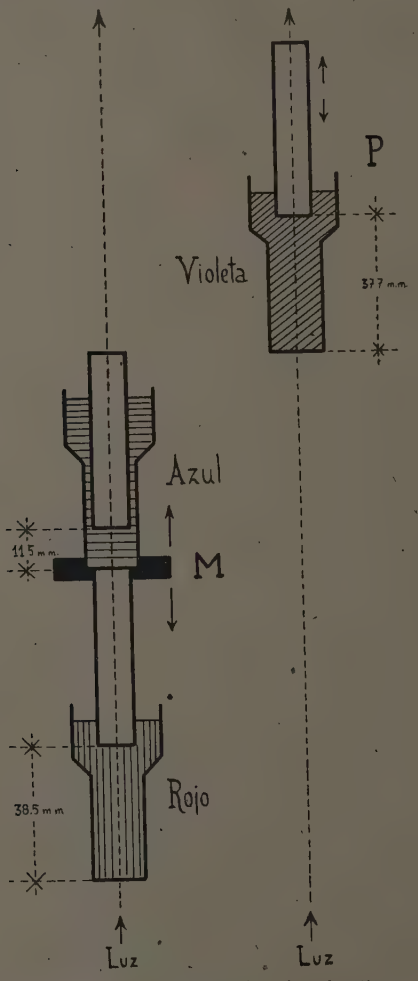


Figura 15

Esquema de la colocación de las cubetas en el colorímetro tipo Dubosq de tres cuerpos, de la Casa Leitz, para determinar el pH de las soluciones de Tintura de Ancusa por comparación con dos soluciones tipo.

Preparamos el colorímetro en la forma que esquematizamos en la figura 15, de forma que las alturas de los líquidos *Azul* y *Rojo* varíen proporcionalmente al desplazar el sistema M mediante el tornillo correspondiente, de forma que la suma de las alturas de ambos es siempre igual a 50 mm., y moviendo ahora el tornillo de gobierno y a la vez el que varía la altura del líquido del sistema P, llegamos a tener igual tono e intensidad de color en los dos campos visuales del aparato. No se pone vaso compensador, ya que el error que supone el suprimirlo y no compensar con una columna de agua destilada y su sistema óptico correspondiente, el defecto de 3-12 mm. que notamos en el sistema P, es menor que el error experimental de esta técnica colorimétrica.

Puesta en el sistema P la solución *Neutra*, leemos:

Neutra	47,3 mm.
Azul	7 mm.
Roja	43 mm.

Para la solución *Violeta*:

Violeta	37,7 mm.
Azul	11,5 mm.
Roja	38,5 mm.

Como ya tenemos comprobado que el paso de *Rojo* a *Violeta* comienza a pH 6,5 y el paso de *Azul* a *Violeta* a pH 10,5, quiere decir que el intervalo de 4 unidades de pH, corresponde a la variación progresiva y proporcional de los 50 mm. de líquido del sistema de compensación M.

Al líquido *Neutro* le corresponde en estas determinaciones 7 mm. de líquido *Azul*, lo cual, por medio de una sencilla proporción nos lleva a un valor de pH $7,0_6$, mientras que al líquido *Violeta*, como le corresponde 11,5 de líquido *Azul*, le corresponderá a su vez un pH $7,4_2$.

Esto nos dice que el agua con unas gotas de Tintura de Ancusa, si toma un tinte ligeramente violeta se encuentra próxima a la neutralidad, más bien algo alcalina, como corresponde al agua destilada que corrientemente se maneja en los laboratorios.

Como el pH correspondiente a la aparición del violeta fuerte según la determinación por el colorímetro lo podemos considerar dentro de un pequeño error igual a 7,5, quedan así determinadas zonas interesantes en el viraje de nuestro indicador: Una restringida

6,5	7,5
(Rojo)	(Violeta)

que es más interesante, puesto que encierra en punto de neutralidad (fig. 14) y otra más amplia, visible sólo cuando se marcha de la zona alcalina hacia la ácida (fig. 14):

7,5	10,5
(Violeta)	(Azul)

A partir de esta técnica y aprovechando las zonas de viraje de nuestro indicador podría seguirse, como sucede con otros indicadores, y utilizando a tal efecto igual disposición de cubetas que la que indicamos, un método para determinar el pH de soluciones incoloras entre pH 6,5 y 10,5.

Todas las determinaciones referentes a este nuevo indicador las hemos realizado a temperatura de 15-20° C.

ESPECTROS DE ABSORCION DE LA TINTURA DE ANCUSA

Hemos realizado un estudio analítico espectral de la Tintura de Ancusa, utilizando para estos fines el Espectrofotómetro de KÖNIG y MARTENS, siguiendo las técnicas aconsejadas por F. POGGIO (10), con miras a la obtención de curvas de absorción de soluciones neutras de Tintura de Ancusa de diversas concentraciones y también de soluciones ácidas y alcalinas.

A partir de los valores experimentales alcanzados por medio del Espectrofotómetro de KÖNIG y MARTENS calculamos las extinciones con las tablas de L. HEILMEYER (11). Los coeficientes de extinción se obtienen directamente, y que empleamos cubetas de 1 cm.

Empleando soluciones neutras de Tintura de Ancusa (soluciones rojas) observamos bandas de absorción en la región central del espectro visible, especialmente en el gran intervalo comprendido entre 5000 y 6000 Å.

Las soluciones alcalinas (azules) presentan máximos de absorción hacia las regiones de máxima longitud de onda y gran transparencia hacia la región comprendida entre 4700 y 5000 Å, mientras que las soluciones ácidas (rojas) trasladan sus máximos de absorción a la parte central del espectro, cuando se opera con soluciones alcohólicas, pues empleando soluciones acuosas, debido a su turbidez, presentan un máximo de absorción hacia la región de mayor longitud de onda, debido al efecto TYNDALL.

VOLUMETRIAS DE NEUTRALIZACION

A lo largo de nuestros trabajos repetidamente se ha comprobado la facilidad de viraje de la Tintura de Ancusa del color *Rojo* en medios ácidos al *Azul* en medios alcalinos y al mismo tiempo su reversibilidad; de aquí que se hagan una serie de ensayos encaminados a estudiar su empleo como indicador en las volumetrías de neutralización.

Preparamos, pues, una serie de soluciones valoradas ácidas y alcalinas que nos sirven para estas determinaciones y que también utilizamos en otras partes diversas de nuestros trabajos:

SOLUCIONES	NORMALIDAD	FACTOR
H_2SO_4	N	1,0154
H_2SO_4	N/10	0,9746
HCl	N	1,0278
HCl	N/10	1,0593
NaOH	N	1,0340
NaOH	N/10	1,0458
NaOH	N	0,9639
NaOH	N/2	Sin factor
NaOH	N/5	Sin factor
NaOH	N/10	0,9934

Las soluciones N y N/10 fueron preparadas por separado unas de otras (sin seguir el método de dilución) y se busca el factor de las soluciones ácidas por valoración con bórax decahidrato cristalizado y conservado en equilibrio en la atmósfera de un desecador con las aguas madres de la cristalización, y el factor de las soluciones alcalinas por comparación con las ácidas de factor conocido y de igual normalidad y solución alcohólica al 0,2 % de rojo de metilo como indicador. De las soluciones N/2 y N/5 de NaOH (obtenidas por dilución a partir de la NaOH N, f=0,9639) no se calculan los factores, ya que *sólo se opera con estas soluciones por comparación y no interesan valores absolutos, sino relativos, con respecto a los encontrados en el empleo de otros indicadores.* Las otras soluciones sí interesan que sean de factor conocido, pues muchas de ellas se emplean en determinaciones en las que interesa en todo momento conocer la cantidad real de ácido o álcali valorado que se emplea en cada operación, de aquí que en algunas de las gráficas consignamos los valores en c. c. de soluciones valoradas, corregidos a factor=1 (figs. 9 y 10).

Volumetrías usando como solución valorada H_2SO_4 *N*

Operamos para estas determinaciones con una pipeta de dos enrases de 10 c. c. y una bureta dividida en décimas de c. c. Consignamos los resultados media de varias determinaciones:

Solución valorada: H_2SO_4 N, f=1,0154
En los vasos: 10 c. c. NaOH N, f=1,0340

Indicador	Cantidad	c. c. consumidos
Fenolftaleína.—Sol. alcohólica al 1 %	III gotas	$10,1_8$
Naranja de Metilo.—Sol. acuosa al 0,1 %	III gotas	$10,2_0$
Tintura de Ancusa	X gotas	$10,2_0$
Tintura de Ancusa	XX gotas	$10,2_0$
Tintura de Tornasol. –Sol. acuosa al 1 %	V gotas	$10,2_5$

Operando con microbureta de vástago de 3 c. c. en centésimas y con una pipeta de dos enrases de 20 c. c. :

Solución valorada: H_2SO_4 N, f=1,0154
En los vasos: 20 c. c. NaOH N/10, f=1,0458

Indicador	Cantidad	c. c. consumidos
Fenolftaleína.—Sol. alcohólica al 1 %	III gotas	2,06
Tintura de Ancusa	X gotas	2,06

Volumetrías usando como solución valorada H_2SO_4 *N/10*

Se usa una bureta graduada en décimas de c. c. y una pipeta de dos enrases de 20 c. c. :

Solución valorada: H_2SO_4 N/10, f=0,9746
En los vasos: 20 c. c. NaOH N/10, f=1,0458

Indicador	Cantidad	c. c. consumidos	Observaciones
Fenolftaleína.—Sol. alcoh. al 1 %.	III gotas	21,4$_0$	Sin diluir.
Tintura de Ancusa	X gotas	21,5$_0$	Sin diluir.
Tintura de Ancusa	X gotas	21,5$_0$	Diluyendo el problema en su volumen con agua destilada.
Tintura de Ancusa	X gotas	21,5$_0$	Diluyendo el problema hasta 10 veces su volumen con agua destilada.

Volumetrías usando como solución valorada HCl *N*

Usamos bureta graduada en décimas de c. c. y una pipeta de dos enrases de 20 c. c. :

Solución valorada: HCl N, f=1,0278
En los vasos: 20 c. c. NaOH N, f=0,9639

Indicador	Cantidad	c. c. consumidos
Fenolftaleína.—Sol. alcohólica al 1 %	III gotas	18,8$_0$
Naranja de Metilo.—Sol. acuosa al 0,1 %	III gotas	18,9$_0$
Rojo de Metilo.—Sol. alcohólica al 0,2 %	III gotas	18,8$_5$
Tintura de Ancusa	XX gotas	18,8$_0$

Repetimos esta última valoración con los mismos reactivos, pero utilizando una microbureta dividida en centésimas de c. c. y también con XX gotas de Tintura de Ancusa y tenemos el valor 18,76 c. c. Repetida esta valoración potenciométricamente, sobre la gráfica determinamos la cantidad de ácido consumido y resulta ser $18,75_3$. En esta valoración comenzó a aparecer el color violeta a los 18 c. c. añadidos, y al llegar a 18,8 c. c. el pH-Electrómetro (electrodo de antimonio) acusa 340 m.V., que corresponden a pH=6,65, en cuyo punto es ya visible el color rojo.

Volumetrías utilizando como solución valorada NaOH *N*

Usando bureta graduada en décimas de c. c. y pipeta de dos enrases de 20 c. c. :

Solución valorada: NaOH N, f=0,9639 En los vasso: 20 c. c. HCl N, f=1,0278		
Indicador	Cantidad	c. c. consumidos
Fenolftaleína.—Sol. alcohólica al 1 %	III gotas	$21,3_0$
Tintura de Ancusa	XX gotas	$21,3_3$

Utilizando microbureta graduada en centésimas de c. c. y la misma pipeta :

Solución valorada: NaOH N, f=0,9639 En los vasos: 20 c. c. HCl N/10, f=1,0593		
Indicador	Cantidad	c. c. consumidos
Fenolftaleína.—Sol. alcohólica al 1 %	III gotas	2,18
Tintura de Ancusa	XX gotas	2,19

Otros ensayos

Hemos hecho también otras volumetrías utilizando como soluciones valoradas NaOH N, N/2, N/5 y N/10 y empleando en los vasos 10 c. c. de HCl N, f=1,0278, utilizando bureta graduada en décimas de c. c. y comparando los resultados obtenidos con XX gotas de Tintura de Ancusa con los correspondientes al usar III gotas desolución de rojo de metilo en alcohol de 90° al 0,2 % como indicador; los resultados son satisfactoriamente concordantes.

Valoraciones en caliente

Utilizamos como líquido valorado H_2SO_4 N, f=1,0154 y ponemos en los vasos 20 c. c. de NaOH N, f=1,0340, y XX gotas de Tintura de Ancusa. Se calienta a ebullición y el tono azul del conjunto se hace más profundo. Se comienza a añadir ácido hasta color violeta (avisador) y se vuelve a calentar a ebullición. Se sigue añadiendo ácido hasta viraje al rosa violáceo (no aparece color rojo franco). Como resultado de varias determinaciones: 20,4 c. c. de ácido.

Valoraciones en medio alcohólico

Utilizando los mismos ractivos que en la prueba anterior, pero diluyendo los 20 c. c. de NaOH en 100 c. c. de alcohol de 96°, el color azul se hace muy intenso y al añadir ácido vira a color rosa-rojizo, llegándose a la equivalencia al haber añadido 20,2 c. c. de ácido valorado.

Diluyendo otros 20 c. c. de NaOH en 100 c. c. de alcohol de 60° se obtiene el mismo resultado: 20,2 c. c. de ácido.

INDICADORES MIXTOS

La utilización de indicadores mixtos en las volumetrías de neutralización tiene por objeto, en general, hacer más visibles los contrastes entre los colores correspondientes a los medios alcalino y ácido, hacer aparecer colores avisadores o bien llevar la zona de viraje a un determinado intervalo de la escala de pH.

Nosotros ensayamos también indicadores mixtos teniendo como base la Tintura de Ancusa, para lo cual combinamos las soluciones de los indicadores más usuales con la Tintura de Ancusa, empleando las siguientes soluciones:

Tintura de Ancusa.

Fenolftaleína.—Solución alcohólica en alcohol de 60° al 1 %.

Naranja de metilo.—Solución acuosa al 0,1 %.

Rojo de metilo.—Solución alcohólica en alcohol de 90° al 0,2 %.

Alizarina.—Solución alcohólica en alcohol de 90° al 0,2 %.

Amarillo de dimetilo.—Solución alcohólica en alcohol de 90° al 0,1 %.

Azul de metileno.—Solución acuosa al 0,1 %.

Hacemos diversas pruebas para cada uno de los indicadores mixtos que ensayamos, utilizando como líquido valorado H_2SO_4 N, $f=1{,}0154$, y en los vasos colocamos para todos los ensayos 20 c. c. de NaOH N, $f=1{,}0340$ y el indicador correspondiente. Las muestras de NaOH se miden todas con la misma pipeta de 20 c. c. de dos enrases y el ácido valorado se añade con la misma bureta, graduada en décimas de c. c. Los valores numéricos que se dan corresponde a la media de varias determinaciones.

Indicador mixto Ancusa-Fenolftaleína

A la muestra de NaOH N se añaden XX gotas de Tintura de Ancusa y III gotas de solución de Fenolftaleína:

C. c. de ácido consumidos	20,4.
Medio alcalino	Violeta muy fuerte.
Viraje	Rápido, pasando por violeta débil.
Medio ácido	Rosa (color de la Tintura de Ancusa).

Indicador mixto de Ancusa-Naranja de metilo

A la muestra de NaOH N se agregan XX gotas de Tintura de Ancusa y II gotas de solución de Naranja de metilo:

C. c. consumidos	20,4
Medio alcalino	Verde oliva.
Cuando falta 0,5 c. c.	Topacio obscuro.
Cuando falta I gota	Topacio claro.
P. equivalencia	Vira a rosa.
Medio ácido	Rosa fuerte.

Indicador mixto de Ancusa-Rojo de metilo

Se añaden a la muestra de NaOH N XX gotas de Tintura de Ancusa y III gotas de solución de Rojo de metilo:

C. c. consumidos	20,5.
Medio alcalino	Azul mar.
Cuando falta 0,5 c. c.	Azul violeta.
Medio ácido	Rosa fuerte.

Indicador mixto Ancusa-Alizarina

Junto a la muestra de NaOH N, XX gotas de Tintura de Ancusa y III gotas de solución de Alizarina:

C. c. consumidos	20,4.
Medio alcalino	Color Burdeos.
Cuando falta 0,5 c. c.	Sigue el mismo color.
P. equivalencia	No es muy neto.
Medio ácido	Rosa sucio.

Indicador mixto Ancusa-Amarillo de dimetilo

A la muestra de NaOH N de prueba se añaden XX gotas de Tintura de Ancusa y III gotas de solución de Amarillo de dimetilo:

C. c. consumidos	20,5.
Medio alcalino	Verde esmeralda.
Cuando falta 0,5 c. c.	Verde oliva.
P. equivalencia	Rosa topacio.
Medio ácido	Rosa fuerte.

Indicador mixto Ancusa-Azul de metileno

A la muestra de NaOH N se añaden XX gotas de Tintura de Ancusa y III gotas de Azul de metileno:

C. c. consumidos	20,6.
Medio alcalino	Azul intenso.
P. equivalencia	No se distingue con precisión.
Medio ácido	Gris azulado.

Indicador mixto de Ancusa-Fenolftaleína-Naranja de metilo

A la muestra de NaOH N se añaden XX gotas de Tintura de Ancusa, III gotas de solución de Fenolftaleína y III gotas de solución de Naranja de metilo:

C. c. consumidos	20,4.
Medio alcalino	Violeta muy fuerte.
Próximo a virar	Color topacio.
P. equivalencia	Rosa.
Medio ácido	Rosa fuerte.

Una nueva prueba con este mismo indicador mixto y en las mismas condiciones nos conduce a las siguientes observaciones:

Al haber añadido 20,2 c. c. de ácido.	Empieza a aparecer el color topacio.
Al haber añadido 20,4 c. c. de ácido.	Topacio neto.
Al haber añadido 20,5 c. c. de ácido.	Pasa a rosa fuerte.
Al haber añadido II gotas más de ácido	Ya no varía el tono rosa.

Otra prueba con las mismas cantidades de NaOH N y de indicador (el mismo que en la prueba anterior), pero diluyendo hasta cinco veces el volumen con agua destilada el contenido del vaso de ensayo. Observamos lo siguiente:

Al haber añadido 20,2 c. c. de ácido.	Empieza a aparecer el color topacio.
Al haber añadido 20,3 c. c. de ácido.	Color topacio neto.
Al haber añadido 20,4 c. c. de ácido.	Color topacio claro.
Al haber añadido 20,5 c. c. de ácido.	Pasa al rosa.
Al haber añadido II gotas más de ácido	Rosa neto.
Al haber añadido exceso hasta 20,7 centímetros cúbicos	No varía el color rosa.

Comparación con el indicador mixto Fenolftaleína-Naranja de metilo

A una muestra de 20 c. c. de NaOH N igual que la empleada anteriormente, se agregan III gotas de solución de Fenolftaleína y III gotas de solución de Naranja de metilo:

Al haber añadido 20,1 c. c. de ácido.	Palidece la coloración alcalina de la Fenolftaleína y pasa a rojo ladrillo.
Al haber añadido 20,2 c. c. de ácido.	Color amarillo.
Al haber añadido 20,3 c. c. de ácido.	Amarillo naranja.
Al haber añadido 20,4 c. c. de ácido.	Comienza a aparecer el color rojo
Al haber añadido II gotas más de ácido	Rosa neto.

PAPELES REACTIVOS

Empapando papel de filtro de igual textura y calidad que el que se suele emplear en análisis cuantitativo en las Tinturas de Ancusa preparadas por nosotros y dejando secar, hemos preparado papel reactivo de Ancusa.

Las variedades *Rojo* y *Azul*, muy semejantes a las mismas variedades del papel de Tornasol, tienen marcados virajes y es susceptible este papel de ser empleado en los trabajos corrientes de laboratorio en sustitución del papel de Tornasol.

No se decolora ni por el cloro ni por el anhídrido sulfuroso, manteniendo su coloración roja o azul si se deja introducido en una solución ácida o alcalina, respectivamente, medianamente concentrada, durante un cierto período de tiempo. Mantenido en agua durante bastante tiempo, el papel preparado no pierde su tonalidad.

Sensibilidad

Referimos la sensibilidad de los papeles preparados observando las concentraciones de soluciones de NaOH o HCl con las cuales aparece viraje apreciable netamente, operando por *toque*, y comparando los valores obtenidos con los correspondientes a los que resultan de los mismos ensayos con papel de Tornasol Merck y papel de Tornasol preparado por nosotros a partir de Tornasol granulado «para análisis» Merck.

Papel Rojo

	Sensibilidad francamente apreciable con Na OH
Ancusa	0,005 N
Merck	0,001 N
Preparado por nosotros	0,0005 N

Papel Azul

	Sensibilidad francamente apreciable con HCl
Ancusa	0,0005 N
Merck	0,0005 N
Preparado por nosotros	0,0005 N

La variedad *Ancusa* «azul» la logramos por tratamiento con soluciones muy diluídas de NaOH.

APLICACIONES

La Tintura de Ancusa preparada según las técnicas que nosotros hemos seguido, puede aplicarse por entero en sustitución de la Tintura de tornasol en todos los usos de ésta, incluso en la preparación de papeles reactivos.

Como indicador en las volumetrías de neutralización puede servir en las volumetrías directas o inversas con iguales resultados prácticamente que los indicadores usuales en este tipo de volumetrías, presentando la ventaja cuando se valoran líquidos alcalinos, con solución de ácido valorado, de que aparece un tono violeta avisador en las proximidades del punto de equivalencia. Puede emplearse hasta con soluciones N/10, siendo más aconsejable su empleo con soluciones más concentradas por presentar con éstas más netos los virajes.

Se recomienda especialmente para la valoración de ácidos y bases fuertes con álcalis y ácidos valorados, también fuertes, siendo preferible cuando se valoran electrólitos débiles operar por retroceso.

La Tintura de Ancusa puede utilizarse en caliente y en valoraciones de líquidos alcohólicos. Puede emplearse en las volumetrías o ella sola o combinada con otros indicadores en forma de indicadores mixtos, no necesitándose en el caso de utilizar líquidos valorados concentrados corrección de indicador, siempre que se utilice en las cantidades que se fijan en este trabajo.

CONCLUSIONES

1.ª Hemos realizado un estudio crítico ánalítico de la Tintura de Ancusa con miras a su utilización como indicador en los sistemas *ácido-base* y como sustitutivo de la Tintura de tornasol.

2.ª Hacemos referencia a diferentes caminos a seguir para determinar la concentración de los extractos obtenidos por comparación con un extracto tipo, por vía colorimétrica (Colorímetro tipo Dubosq y fotocolorímetro Etco).

3.ª Hemos llegado a una tabla de corrección de la acidez propia del indicador, cuyos términos correctivos pueden despreciarse cuando se utilizan soluciones valoradas concentradas y las cantidades de indicador que acónsejamos.

4.ª Comprobamos por diferentes métodos la exactitud de los resultados de corrección de la acidez del indicador que hemos calculado.

5.ª Comprobamos que nuestro indicador no presenta anomalías en su viraje en presencia de excesivas concentraciones salinas.

6.ª Encontramos para la Tintura de Ancusa una zona de viraje útil entre pH=6,5 y pH=7,5, que comprende en su interior el pH=7 correspondiente a la neutralidad y cuya zona corresponde, como tonos de color extremos, el *rojo* y *violeta*, y además otra zona más extensa, desde pH=7,5 a pH=10,5, con tonos de color extremos *violeta* y *azul*.

7.ª Señalamos un método para determinar el pH de una solución por vía colorimétrica utilizando como tipos dos soluciones de Tintura de Ancusa, una virada al *rojo* y otra virada al *azul*.

8.ª Hacemos un estudio de la aplicación de la Tintura de Ancusa en las volumetrías de neutralización, con soluciones valoradas de diferente concentración, en frío, en caliente y en medio alcohólico.

9.ª Se ha utilizado la Tintura de Ancusa conjuntamente con otros indicadores en forma de indicador mixto.

Es más conveniente usar indicadores tipo amarillo-rojo, como el naranja de metilo, amarillo de dimetilo, etc., por aparecer virajes más definidos y por la aparición de colores avisadores.

10. Cuando se emplea en las volumetrías la Tintura de Ancusa puede operarse con luz artificial.

11. En las volumetrías utilizando ácidos como líquidos valorados, aparece el tono violeta como color avisador, aproximadamente 0,5 c.c. antes del punto de equivalencia, cuando se opera con ácido normal.

12. Los papeles reactivos preparados con nuestros extractos presentan perfectos virajes y una gran estabilidad frente a los agentes químicos.

Laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Madrid y del Instituto de Edafología del C. S. de I. C.

BIBLIOGRAFIA

(1) H. W. Brubaker.—*The Journal of the Amer. Chem. Soc.*, 1925-28, **36**, (2), (1914).

(2) G. S. Fraps.—*Amer. Chem. Journ.*, 271, **24** (1900).

(3) A. del Campo, A. Rancaño y E García Subero.—An. Fís. y Quím. 587, **27** (1929).

(4) J. Guzmán.—*Rev. del Progreso de las Ciencias*, año IV (1939).

(5) Giacomo Bonda.—*Ann. Chim. Applicata*, 210-11, **36** (1946). *Sg. Chem. Abst.*, **41**, 4058 (1947).

(6) F. Giral.—*Productos Químicos y Farmacéuticos*, pág. 1.350, tomo II, México D. F. (1946).

(7) E. Dietrich.—*Pharm. Ceitralhalle*, pág. 498 (1887). *Sg. S. Krauch* (1892).

(8) Fritz Feigl.—*Qualitative Analysis by spot test*, segunda edición inglesa (trad. J. W. Matthews), Elsevier Publishing Co. Ltd. London (1939).

(9) F. Burriel y V. Hernando.—An. Fís. y Quím., 933, núm. 426, tomo XLIII (1947).

(10) F. Poggio.—«Lecciones de espectrofotometría aplicadas a la medicina». Madrid (1945).

(11) L. Heilmeyer.—*Medizinische Epektrophotometrie*, Verlag von Gustav Fischer. Jena (1933).

96. DETERMINACION EXACTA DEL CROMO TRIVALENTE CONTENIDO EN LOS BAÑOS DE CROMADO, *por* J. Ibarz Aznárez y J. Vericat Raga.

SUMMARY

This research in a discussion about the determination methods of trivalent chromium in chromium plating baths. A method is proposed that consists essentially in the sequent operations: Separation of chromic acid, after netralizing with ammonia water, as barium chromate, in the presence of a very great quantity of acetate ion for induce the formation of the very stable chromiacetate complex ion. The solution so obtained is boiled to dryness and treated with the minor quantity of sulphuric acid. This solution, in sulphuric media, is oxidized by the Bureau of Standards method and after the cromate ion formed is titred with 0,1 N ferrous sulphate. Simultaneously, another method is proposed in which the trivalent chromic ion is directly precipitated as chromic phosphate, after neutralizing the solution with sodium hydroxide to pH between 3-4,5. This precipitate is solved in sulphuric acid and titred like before.

Al realizar sistemáticamente uno de nosotros, con carácter técnico, el cromado electrolítico, y observada en la bibliografía científica referente a este problema, a pesar de ser extensísima, una laguna en lo que respecta a la verdadera influencia de los distintos electrólitos que acompañan al ácido crómico, componente fundamental de los baños de cromar, se proyectó con dicho fin un detenido trabajo de investigación, iniciado con el estudio, en primer lugar, de la influencia del cromo trivalente, cuya presencia ha sido reconocida como necesaria, y que da lugar, según R. Schneidewind (1) a distintas anomalías en la densidad de los electrólitos. También se observa la variación anormal de la densidad de un baño que ha estado sin funcionar durante mucho tiempo, la cual, excepcionalmente baja, aumenta el valor normal al cabo de poco tiempo de funcionamiento. Esta anomalía no se encuentra satisfactoriamente explicada, a pesar de que es frecuente en la mayoría de los baños galvanotécnicos.

Al iniciar nuestro estudio, tuvieron que revisarse los métodos analíticos propuestos por distintos autores para la determinación cuantitativa de las distintas substancias que pueden acompañar al ácido crómico (ácido sulfúrico, fluorhídrico, bórico y fluometálicos) y diversos iones metálicos, encontrando, como ya tendremos ocasión de señalar en el lugar oportuno, que la determinación de la mayor parte de dichas substancias podía verificarse correctamen-

(1) R. Schneidewind. Circular series núm. 3 of The Department of Engineering Research. University of Michigan. 1930.

te a pesar del gran contenido de cromo, tanto en forma hexavalente, (CrO_{33}), como en forma reducida, (Cr^{+++}), natural o provocada, que contenían las disoluciones objeto de estudio. Tan sólo en la determinación del cromo trivalente se observó que los resultados no eran concordantes para un mismo método y, además, diversamente variables, según el método elegido.

Por esta razón, antes de iniciar nuestras investigaciones sobre el efecto de la presencia del cromo trivalente en los electrólitos utilizados en el cromado, hemos tenido que estudiar un método rigurosamente científico para su correcta determinación cuantitativa.

La determinación de la concentración del cromo trivalente en los baños de cromado normal, duro o poroso, presenta hasta el momento actual diversos inconvenientes que se deben, en su mayoría, a la presencia simultánea en los líquidos a analizar, de grandes concentraciones de anhídrido crómico, CrO_3, ya que las composiciones normales de los electrólitos utilizados en el cromado, en los baños de funcionamiento correcto, oscilan entre los siguientes límites:

Anhídrido crómico (CrO_3): 150 a 750 gr./litro, 1,5 a 7,5 molar.

Oxido crómico Cr_2O_3): 0 a 25 gr./litro, 0 a 0,164 molar.

La concentración de Cr_2O_3 disuelto que contienen los baños de cromado, según R. Schneidewing (1), tiende a un valor de equilibrio a medida que aumenta la cantidad de corriente que ha circulado por la disolución, valor variable según el tipo de ánodo utilizado, pero como según se deduce del mismo trabajo (1), la cantidad de Cr_2O_3 formado a una temperatura dada, es prácticamente una cantidad constante, cuyo valor va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura y la densidad anódica de corriente (2). Se explica así que sea posible mantener en dichos electrólitos concentraciones determinadas de Cr_2O_3 que tanta importancia tienen en el acabado de cromado que se desee, siendo su presencia de la máxima importancia para las disoluciones empleadas en el cromado poroso y algo más secundaria en las de cromado duro y cromado normal, tanto en su aspecto brillante como negro.

(1) R. Schneidewind. Circular series núm. 3 of The Department of Engineering Research. University of Michigan. 1930.

(2) O. Macchia ha estudiado ampliamente este fenómeno operando a distintas temperaturas, según indica en su libro «La cromatura electrolítica», páginas 104-106. Roma 1939.

El cromo trivalente, Cr_2O_3, de los baños de cromado ejerce marcada influencia sobre el rendimiento catódico y brillo del depósito, la cual ha sido estudiada por Haring y Barrows (3), Farber y Blum (4), y por Schneidewind (5). Además, disminuye la conductividad de la disolución, llegando a ser el potencial 1,7 veces superior al normal. Por otro lado, según han observado Pinner y Baker (6) para concentraciones del Cr^{+++} del orden de 0,5 N y según Faber y Blum (4) para concentraciones 1,0-2,0 N, se aumenta notablemente el poder de penetración, si se agrega en forma de sulfato crómico, pero dicha ventaja viene compensada por la disminución del intervalo de densidades de corriente que producen depósitos brillantes.

Muchos de los métodos existentes para la valoración del Cr_2O_3 en los electrólitos utilizados en el cromado, se basan en la determinación por diferencia entre los datos obtenidos al valorar el anhídrido crómico total, reoxidando previamente por algún método, y los que se obtienen al valorar directamente la disolución investigada. Como ejemplo de estos métodos se puede indicar el descrito en *Verchromungs-Technik* de W. Pfanhauser (1931), en el cual se verifica la reoxidación del cromo trivalente con disolución de persulfato amónico en medio sulfúrico, en ausencia de catalizadores, método muy antiguo que no tiene en cuenta la acción reductora que el peróxido de hidrógeno formado por hidrólisis del persulfato amónico, tiene sobre el mismo anhídrido crómico. Esta acción se explica, como indica Podobed (7), por el siguiente proceso:

$$Cr_2O_7^{=} + 7\,H_2O_2 \rightarrow 2\,CrO_8^{=} + 4\,H^+ + 5\,H_2O$$
$$2\,CrO_8^{=} + 12\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{+++} + 6\,H_2O + 5\,O_2$$

Este fenómeno ya fué indicado por Spüller y Brenner (8). Las valoraciones se verifican en este método agregando directamente sulfato ferroso amoniacal 0,1 N (valorado con $Cr_2O_7K_2$ 0,1 N), utilizando como indicación del punto final el toque con disolución

(3) Haring-Barrows.—*Tec. Pap. Bru.*, núm. 316, págs. 427-428 (1927).
(4) Farber-Blum.—*Res. Pap. Bru. Satnd.* núm. 131, pág. 44 (1930).
(5) Schneidewind, Urban y Adame.—*Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **53**, 217 (1929).
(6) Pinner-Baker.—*Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **56**, 60 (1929).
(7) N. D. Podobe.—*J. Gen. Chem.* (U.R.S.S.), **7**, 1972-8 (1937); C.A. (1938), 25.
(8) J. Spüller y Brenner.—*Chem. Ztg.*, **17**, 1412 (1893).

de ferricianuro potásico. En otros casos, se utiliza la oxidación previa con peróxido sódico por vía húmeda, clásica en análisis, y después se verifica la valoración por el método iodométrico de Zalkowsky y Kleber (9) y (10), tal como se indica en el libro de Eckardt y Kramer *Herstellung hochwertiger Metallüberzuge* (1939).

También se ha utilizado la reoxidación directa agregando un exceso de disolución de permanganato potásico, en medio ácido, según el método de la «Poldihütte» descrito por Kopmann (11), reduciendo después el exceso del permanganato utilizado en la oxidación mediante papilla de papel o agua oxigenada, a pesar de que el método original indicado aconseja para dicha reducción, la utilización de pequeñas cantidades de ácido clorhídrico (1 :1). Con respecto a este método, hemos podido observar que utilizando para la reducción, papilla de papel o agua oxigenada, aun variando la concentración de las disoluciones de permanganato, ácido sulfúrico y la temperatura, se obtienen resultados distintos cuyo error oscila entre el 4 y el 8 % del valor teórico, lo cual es más que suficiente para que dicho método no pueda utilizarse en la determinación del cromo trivalente en los electrólitos empleados en el cromado. En la comprobación de este método hemos verificado las valoraciones por el método clásico, o sea, agregando un exceso de disolución 0,1 N de sulfato ferroso y determinando el exceso de este reactivo con disolución 0,1 N de permanganato potásico. Hemos de hacer constar que operando iodométricamente por el método de Zalkowsky (9), los errores que hemos encontrado han sido del 1 al 2 %, lo que, como veremos, es ciertamente significativo.

Saltonstall (12) verifica volumétricamente por diferencia la determinación del cromo trivalente empleando como disolución tipo el SO_4Fe 0,1 N valorado con disolución tipo de $(SO_4)_2Ce$ y como indicador interno, una gota de disolución de sulfato ortofenantrolín-ferroso. La oxidación del cromo trivalente la verifica según el método adoptado por el Bureau of Standards (23) con disolución de $S_2O_8(NH_4)_2$ en presencia del ión Ag^+ como catalizador y ión Mn^{++} como indicador de la oxidación, reduciendo el MnO_4^- por la adición de algo de ClH diluído, que a su vez precipita todo el ión Ag^+ en forma de ClAg, valorando como se ha indicado. La

(9) Zalkowsky.—*Jour. Prakt. Chem.*, **103**, 351 (1868).
(10) Kleber.—*Am. Jour. Pharm.*, **73**, 395 (1901).
(11) A. Kopmann.—*Zeits Anayt. Chem.*, **100**, 132 (1935).
(12) R. B. Saltonstall.—*Products Finishing*, **1**, núm. 1, 26-29 (1936).

diferencia entre la segunda y la primera valoración da el CrO_3 que corresponde al Cr_2O_3 existente en la disolución.

Existen variaciones de este método en las cuales se aconseja el empleo como indicador de otras substancias tal como la difenilamina, la difenilbencidina y otras (método Willard-Young) (13).

Un método que merece consideración especial es el de Agnew (14), en el cual se verifica la reoxidación del cromo trivalente contenido en las disoluciones de dicromatos con MnO_4K a ebullición y destruyendo el exceso con disolución de SO_4Mn, valorando finalmente la disolución después de separar por filtración los óxidos de manganeso precipitados. El número de centímetros cúbicos consumidos da el ácido crómico total, y por diferencia con el número inicial, tendremos el ácido crómico que corresponde al Cr_2O_3 existente. Ahora bien, como el mismo Agnew indica, la diferencia entre dichos valores, es muy pequeña y en algunos casos no es posible asegurar si es debida a Cr_2O_3 que se ha oxidado o a error experimental. Por esta razón Agnew propone la modificación del método en el sentido de separar el $Cr(OH)_3$ que precipita de las disoluciones neutralizadas al tornasol con NH_3, pero debido a la adsorción que presenta el precipitado de hidróxido crómico frente al ácido crómico de la disolución, ha de incluir en las valoraciones un factor de corrección que corresponde precisamente al ácido crómico adsorbido. Este fenómeno de adsorción queda fácilmente explicado por el hecho de que en las disoluciones concentradas de ácido crómico, el cromo trivalente se halla en forma de cromato crómico hidratado según ha demostrado Raychoudhury (15).

A pesar de la modificación, los errores hallados son del orden del 10 % en exceso. Por otro lado, el método Agnew, no es aplicable a la determinación del Cr_2O_3 en los baños de cromado: 1.° Porque las características de las disoluciones que emplea son distintas a las de los baños de cromar, ya que Agnew utiliza disoluciones de dicromato parcialmente reducido. 2.° Porque, a no ser que se opere a gran dilución, el error de las determinaciones es exageradamente elevado para que el método pueda ser tomado en consideración.

Aparte de estos métodos de valoración indirecta existen otros en los cuales se verifica la separación del cromo trivalente de las

(13) *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 764 (1928).
(14) W. J. Agnew.—*Analyst* (1943), 182.
(15) P. C. Raychoudhury.—*Indian Chem. Soc.* (1941), **81**, 97 y *Brit. C.A* (1941), A-I, 385.

disoluciones de cromado en forma de hidróxido, tal como en la modificación de Agnew, realizándose su reoxidación por muy diversos métodos. Por ejemplo, Hall y Hogaboom, en «Plating and Finishing Guide Book 1946», describen el método generalmente utilizado en análisis cualitativo para la separación del hidróxido crómico y oxidación posterior, o sea, precipitación con ligero exceso de amoníaco, lavado, disolución del precipitado en ácido sulfúrico diluído, nueva alcalinización con amoníaco en exceso, adición de agua oxigenada y ebullición, cuidadosa acidificación y valoración con iodo o con permanganato, utilizando en el primer caso como reactivo valorado tiosulfato sódico 0,5 N ; 0,0127 grs. de Cr_2O_3 por cm^3. La anomalía de este método ya se deduce de la alta concentración del reactivo utilizado, pues como tan sólo se toman unos 0,5 cm^3 de la disolución original, en el supuesto de que ésta tenga 15 grs. por litro de Cr_2O_3 (eligiendo el caso más favorable), tan sólo se consumirán 0,58 cm^3 de disolución de tiosulfato y un error en la valoración de 0,05 cm^3 producirá un error de 1,3 gr:/litro en el valor de Cr_2O_3.

En estas separaciones mediante álcalis, hemos estudiado la precipitación del hidróxido crómico con NaOH y KOH, verificando la investigación de oxidantes (en presencia de FNa, para eliminar la acción del ión férrico, posiblemente existente), mediante disolución ácida de ioduro potásico, dando reacción positiva (presencia de cromatos), en algunos casos, después de la tercera reprecipitación. A pesar de esto, se ha ensayado la reoxidación en varios casos, obteniendo en todos ellos resultados anormales, tanto en la valoración iodométrica, presentándose siempre las anomalías ya indicadas.

Salt (16), utiliza asimismo el método volumétrico por diferencia, valorando directamente en los dos casos con disolución valorada de sal ferrosa y ácido N-fenilantranílico como indicador. Como ampliación de su método de análisis indica que cuando existe el C^{+++} en pequeña cantidad, puede precipitarse con disolución acuosa de amoníaco, en forma de hidróxido crómico, lavar «ligeramente el precipitado para eliminar la mayor cantidad de $CrO^{=}_{4}$, y después de disolver el precipitado en ácido sulfúrico, determina volumétricamente en una parte de la disolución obtenida el $CrO^{=}_{4}$ existente y en otra, previa una oxidación por el método del per-

(16) SALT.—*J. Electrodepositors Tech. Soc.*, **22**, 15-18 (1947).

sulfato, para pasar el Cr^{+++} a $CrO^{=}_{4}$, repite la volumetría, hallando la concentración del Cr^{+++} por diferencia.

Ultimamente, Bayley (17) y Styles (18) han empleado el absorbímetro fotoeléctrico de Spekker para el análisis de las disoluciones de cromado normal y duro, pero la concordancia de los resultados obtenidos no es muy satisfactoria, seguramente debido a que las disoluciones se han de diluir en la proporción 1 : 1.000. El error medio obtenido es de 5 dr./litro para la de Cr^{+++}. Tanto el método fotoeléctrico indicado como el método electrométrico, que podemos considerar como el más rápido y preciso (19), (20), (21) y (22), no han tenido una aceptación muy marcada debido a que precisan aparatos especiales.

Finalmente, algunos autores como Bertorelle en «Galvanotécnica», Field Weil en «Electro-plating» y Engelhardt en «Handbuch der Technische Elektrochemie I», Dritte Teil, utilizan el método de Bureau of Standards (23) o el método iodométrico (9).

Todos los métodos descritos adolecen, además, de un error general debido a que, por tratarse de disoluciones muy concentradas, las pipetas que se utilizan para la toma de las cantidades que se han de diluir a un volumen dado, quedan impregnadas de una cantidad de líquido que es superior a la normalmente prevista en el aforo de las mismas. Para comprobar dicho error hemos realizado el siguiente ensayo:

Peso de la disolución vertida por una pipeta de 25 cm^3 en las condiciones normales	36.708 grs.
Densidad de la disolución a la misma temperatura	1.4831
Peso de 25 cm^3...	37.087

Diferencia, 37,088−36.708=0,38 grs.
Error de pipeta, 1,03 %.

Por otra parte, en la valoración permanganimétrica, que es la más general, las valoraciones se verifican normalmente en matraces erlenmeyers de 500 cm^3, con lo cual, al agregar el exceso de sulfato ferroso, la disolución obtenida queda de un color verde tan intenso, que el punto final de la valoración queda francamente

(17) Bayley.—*J. Electrodepositors Tech. Soc.*, **22**, 121-28 (1947).
(18) Styles.—*J. Electrodepositors Tech. Soc.*, **22**, 129-54 (1947).
(19) Hendrixson.—*J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1309 (1921).
(20) Eppley y Vosburg.—*J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2148 (1922).
(21) Tomicek.—*Rec. trav. chim.*, **43**, 789 (1924).
(22) Moore y Blum.—*Res. Paper. Bur. Stand.*, núm. 198 (1930).
(23) M. Phillips.—*Stahl und Eisen*, **27**, 1164 (1907); Conant, *Ind. Eng. Chem.*, **8**, 719 (1916); E. Schiffer y P. Klinger, *Arch. Eisenhüttenw*, **4**, 7 (1930-31).

influenciado, ya que se debe agregar un exceso de MnO_4K 0,1 N para compensar el color verde de la disolución e iniciar la aparición del color rosa violado del permanganato que indica el punto final. Hemos observado que para compensar el color verde del cromo trivalente obtenido a partir de 5 grs. de CrO_3 (2,6 grs. de Cr), en 700 cm^3 de disolución se necesitan 0,1 cm^3 de MnO_4K 0,1 N. Esta cantidad, si bien es pequeña, tiene cierta importancia debido a las pequeñas cantidades de disolución original que en forma diluída se toman para verificar una valoración, representando en algunos casos errores de 2 a 3 grs. por litro de CrO_3 o de su equivalente en Cr_2O_3.

Para evitar el error observado en la utilización de la pipeta en el análisis de baños de cromado, hemos ensayado un método sencillo que nos ha dado muy buenos resultados. Para ello, se miden 100 cm^3 del líquido en un matraz aforado de esta capacidad, se pasan totalmente con las precauciones debidas, a un matraz aforado de 1.000 cm^3 y se diluyen a este volumen. Se toman después 100 cm^3 de la disolución obtenida y se repite la operación, con lo cual se tiene una disolución que contiene 10 cm^3 de líquido original en 1.000 cm^3, que precisamente corresponde a la dilución empleada normalmente en este tipo de análisis.

Como comprobación de que este procedimiento de disolución da buenos resultados, hemos verificado varias series de valoraciones volumétricas con disoluciones de ácido crómico cuya concentración ha sido determinada gravimétricamente por el método de Chavdarov (24), que consiste en agregar disolución de nitrato de plomo sobre la disolución neutralizada y muy ligeramente nítrica de ácido crómico, con lo cual precipita cromato de plomo. En uno de los casos ensayados la disolución contenía 471 gr./litro de CrO_3. Verificada la valoración de esta disolución por el método corriente en este tipo de análisis, que consiste en tomar 10 cm^3 de la disolución original, diluirlos a 1.000 cm^3 en matraz aforado de esta capacidad, tomar 10 cm^3 de la disolución obtenida, diluirlos con agua en un erlenmeyer, acidificar con ácido sulfúrico diluído, agregar una cantidad medida y en exceso de sulfato ferroso 0,1 N y valorar la cantidad de este reactivo que no ha sido consumida con disolución de permanganato potásico 0,1 N. Según este método, la disolución anterior contenía 463 gr./litro de CrO_3.

Ahora bien, si dicha valoración se verifica utilizando el mé-

(24) D. Chavdarov.—*Z. Anal. Chem.*, **110**, 348-54 (1937).

todo de dilución propuesto por nosotros y se emplea también como reactivos el sulfato ferroso y el permanganato potásico 0,1 N, el valor hallado para la concentración de la disolución es de 467,2 gr./litro. Evidentemente, esta diferencia de 4,2 gr./litro de CrO_3, corresponde tan sólo al error de pipeta que ha quedado automáticamente corregido. Por otro lado, debe tenerse en cuenta el error de coloración. Como la dilución es de 1 a 100 y se toman 10 cm^3, que corresponden a 0,1 cm^3 de disolución original, el exceso de 0,1 cm^3 de disolución de permanganato 0,1 N, necesario al valorar el exceso de sulfato ferroso para apreciar el final de la valoración, equivale a 1.000 cm^3 de disolución 0,1 N correspondientes a 3,3 gr. de CrO_3 por litro de la disolución original. Por lo tanto, el resultado obtenido será de 470,5 gr./litro de CrO_3 en el método volumétrico propuesto por nosotros contra 471 gr./litro que se obtiene en el método gravimétrico de Chavdarov, ya indicado.

Todas estas consideraciones explican por qué los errores de las permanganimetrías son siempre más elevados que en las iodométricas, en las cuales, si bien existe el error de pipeta, se evita el error de coloración.

En todos los métodos de determinación de cromo trivalente en baños de cromado que se basan en la separación en forma de hidróxido crómico, ya hemos indicado que siempre tiene lugar una coprecipitación de ácido crómico, debido a que el cromo trivalente existe en la disolución en forma de cromato hidratado. Junto a esta coprecipitación por combinación química, se ha de tener además en cuenta la coprecipitación físicoquímica por adsorción debida al carácter gelatinoso del precipitado y a la valencia del ión crómico. Por esta razón, se comprende que la eliminación total del ácido crómico del precipitado de hidróxido crómico sea una operación que presenta serias dificultades, tal como hemos comprobado y según hemos ya indicado. Por estas causas, se comprende que el método de determinación gravimétrica del cromo trivalente contenido en disoluciones concentradas de ácido crómico no pueda ser utilizado, pues aparte de las anomalías indicadas perceptibles aun en pequeñas concentraciones de cromo trivalente, como se deduce del trabajo de Moore y Blum (25) y, además, según indica Rothaug (26), el óxido crómico calcinado absorbe continuamente oxígeno del aire, en el intervalo de 100° a 400° C.,

(25) R. Moore y W. Blum.—*Res. Paper Bur. Stand*, núm. 198, 256 (1930).
(26) Rothaug.—*Zeits. Anorg. Chem.*, **84**, 165 (1913-14).

con lo que se oxida parcialmente a cromato crómico, con el consiguiente error en la pesada. Este fenómeno ha sido estudiado últimamente en todos sus aspectos por Ryss y Salyanskaya (27).

De todo lo que antecede se deduce la necesidad de estudiar un método de determinación cuantitativa de cromo trivalente, en presencia de grandes cantidades de anhídrido crómico, que obvie los anteriores inconvenientes, investigación que creemos resuelta en este trabajo.

Los estudios se han verificado en dos direcciones distintas:

1.ª Precipitación cuantitativa del cromo trivalente.

2.ª Separación cuantitativa del anhídrido crómico en forma de cromato insoluble, quedando el cromo trivalente en disolución.

1.ª PRECIPITACION CUANTITATIVA DEL CROMO TRIVALENTE

La precipitación cuantitativa del cromo trivalente, únicamente puede verificarse en forma de hidróxido, con los inconvenientes ya indicados, o bien en forma de fosfato de cromo que por no ser de carácter tan marcadamente gelatinoso, permite su rápida filtración y lavado, y no presenta la elevada capacidad de adsorción del hidróxido.

Precipitación en forma de fosfato.—Las disoluciones de CrO_3 que contienen Cr_2O_3 en disolución, neutralizadas y llevadas a un pH de 4-5, por adición de cantidades adecuadas de disolución de PO_4HNa_2 dan, al calentar ligeramente, un precipitado de color verde, que si bien inicialmente es algo gelatinoso, se convierte mediante la acción continuada del calor en un producto verde que se deposita perfectamente y permite una rápida filtración.

Con objeto de preparar la disolución de CrO_3 para que antes de la adición de PO_4HNa_2 tuviera el pH adecuado, se neutraliza primeramente con NaOH, hasta reacción neutra al rojo congo (ensayado al toque), después, para disolver la pequeña cantidad de $Cr(OH)_3$ que precipita, se agrega una pequeña cantidad de una disolución diluída de SO_4H_2 y algo de $SO_4(NH_4)_2$ cristalizado. En estas condiciones, por adición de disolución de PO_4HNa_2 y calentando a ebullición durante unos veinte minutos, precipita el fosfato de cromo.

Para ensayar el carácter cuantitativo de la precipitación se agrega a una porción de líquido filtrado, previa adición de amoníaco y

(27) RYSS-SALYANSKAYA.—*Acta Physicochim* (U.R.S.S.), **8**, 623-40 (1938) y C.A. (1939), 6692.

acidificación fuerte con ácido acético, un exceso de acetato bárico precipitando todo el CrO_3 en forma de CrO_4Ba, que se separa por filtración. El líquido filtrado es totalmente incoloro, lo que prueba la precipitación total del cromo trivalente como fosfato de cromo, ya que si en la disolución en cuestión existieran tan siquiera mínimas cantidades de ión Cr^{+++}, presentaría el color rojo vinoso característico de las disoluciones de cromihexacetatos. Para favorecer la formación del complejo cromiacético, como aconsejan Dewitt y Baldwin (28), hemos agregado cloruro amónico a la disolución.

Después de varios ensayos para hallar las condiciones adecuadas para esta separación, se ha llegado al siguiente método operatorio:

Se toman 25 cm^3 de la disolución de anhídrido crómico que contiene Cr_2O_3 y se agregan unos 10-13 cm^3 de NaOH al 20 %, cantidad suficiente para su neutralización al rojo Congo. Se agregan 3-4 cm^3 de SO_4H_2 (1:4), 1-2 gr. de $SO_4(NH_4)_2$ y 40 cm^3 de disolución al 10 % de PO_4HNa_2. Se hierve durante unos veinte minutos para la total precipitación y coagulación.

Se deja enfriar, se filtra y se lava el precipitado con agua que contenga 0,2 % de PO_4HNa_2 con algo de PO_4Na_3.

El producto obtenido en estas condiciones, acidificado con ClH (1:1), en presencia de un exceso de FNa para evitar la acción oxidante del ión Fe^{+++}, posiblemente existente, no libera la menor cantidad de iodo al agregar disoluciones de ioduro al 10 %. Ausencia de cromatos en el precipitado de fosfato crómico. La valoración del fosfato de cromo, se verifica disolviéndolo en ácido sulfúrico (1:4) y oxidación volumétrica posterior por el método de Bureau Standards (23).

2.ª SEPARACION CUANTITATIVA DEL CrO_4 EN FORMA DE CROMATO INSOLUBLE QUEDANDO EL CROMO TRIVALENTE EN LA DISOLUCION

a) *Separación como CrO_4Ba.*—Es sobradamente conocido el hecho de que si se agrega disolución de acetato bárico, a una disolución de un cromato, en medio acético, precipita en dichas condiciones cromato de bario insoluble. Por otra parte, si dicha solución contiene ión Cr^{+++}, el líquido toma un color rojo vinoso característico debido a la formación de un complejo cromiacético, más estable si existe además en el mismo cloruro amónico (28).

(28) CH. B. DEWITT Y G. BALDWIN.—*J. Chem. Ed.*, **14**, 541-2 (1937).

Se estudió el siguiente método de separación, basado en el trabajo de Dewitt y Belwin (28), en el cual se indica únicamente el comportamiento analítico del acetato de cromo y las condiciones de estabilidad de dicha sal y del complejo cromihexacético.

Se toma un volumen conocido de la disolución a analizar, se le agrega la cantidad aproximadamente exacta de NH_3 y después un exceso de ácido acético. Se calienta la disolución a ebullición, se le agrega cloruro amónico y después, poco a poco, disolución saturada en caliente de acetato bárico. Se deja sedimentar el precipitado de CrO_4Ba, se filtra y se lava el precipitado con ácido acético diluído. En el líquido filtrado existe el ión Cr^{+++} con todos los cationes que contenía la disolución.

Investigada la presencia de cromato en dicho líquido mediante adición de FNa y disolución clorhídrica de IK, resulta negativa.

Para determinar cuantitativamente el ión Cr^{+++} basta eliminar el ácido acético por evaporación a sequedad en presencia de algo de SO_4H_2 para que aquél se halle en las condiciones adecuadas.

b) *Separación como CrO_4Pb. Método Chavdarov* (23).—Este método ha sido estudiado por la determinación cuantitativa del CrO_3 en disoluciones exentas de iones $SO_4^=$, pero hemos comprobado que realizado cuidadosamente permite, además, la determinación cuantitativa directa del ión Cr^{+++} que existe en la disolución de filtración.

Para ello, de acuerdo con dicho método, se neutraliza un volumen dado a la disolución con NaOH al 20 %. A la disolución neutra se le agregan 2-15 cm^3 de NO_3H_2N indicador rojo Congo. Se calienta a ebullición y agitando, se agrega una disolución de unos 5 grs. de $(NO_3)_2Pb$ en 30 cm^3 de agua. Se deja sedimentar durante 6-12 horas y se filtra, lavando el CrO_4Pb con agua, primero fría y después caliente. En el líquido filtrado existe todo el ión Cr^{+++}.

De la disolución sulfúrica o nítrica del ión Cr^{+++} obtenido en el método de precipitación de cromatos, se verifica por el método de Bureau of Standards (23), con resultado satisfactorio, ya que se han eliminado todas las posibles fuentes de error.

Laboratorio de Química Física de la Universidad de Barcelona. Sección de Electroquímica del Instituto «A. de Gregorio Rocasolano» del C.S.I.C.

97. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA FORMACION DE ALCALOIDES EN EL GENERO NICOTIANA.—II. LA RAIZ, COMO LUGAR DE FORMACION DE LA NICOTINA EN LAS PLANTAS DE TABACO,

por M. SERRANO.

SUMMARY

Considering that alkaloids are formed from nitrogen containing reserve materials (albumin) contained in the roots of the and are later distributed throughout the plant we have determined, during its vegetative period, albumin in root and total nicotine in plant (Nicotiana tabacum; Paesano).

The proportion of both substances is substantially equal during the first 11-12 weeks, but, from then on, that of nicotine sustains continued increase which reaches its maximum (very superior to the quantity per cent of albumin) when the seeds achieve maturity. The results expressed in per centages, especially in the case of nicotine, are not very significative.

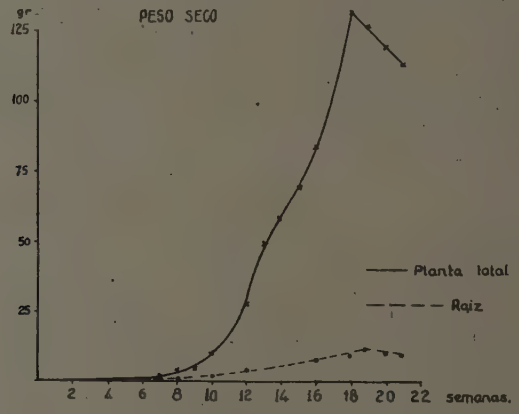
Después de los trabajos de injerto más recientes (1, 2), se ha demostrado que la raíz es el lugar principal de formación de nicotina en las plantas de tabaco. Strasburger había ensayado en 1885 el injerto de *Hyosciamus niger* sobre *Solanum tuberosum* con resultados de interpretación dudosa. Trabajos más modernos, como los de Hasegawa (1937), injertando *Nicotiana tabacum* sobre *Solanum lycopersicum*, y viceversa, los de Shmuck, Smirnow e Iljin (1941) con *Solanum lycopersicum* y *Datura stramonium* sobre *Nicotiana tabacum*, así como los de Moshkov y Smirnova (1939), Hieke (1942), Dawson (1942) y Cromwell (1943), demuestran que una planta, originariamente libre de alcaloides, puede presentarlos si se injerta sobre raíz de otra productora de ellos y, por el contrario, planta formadora de alcaloides injertada sobre raíz de especie, originariamente libre de ellos, los pierde en su totalidad o quedan reducidos a indicios. Con ello hemos de suponer que la raíz de las Solanáceas estudiadas es el lugar principal de formación de alcaloides. Por otra parte, es de opinión general la estrecha relación que existe entre el metabolismo albuminoideo y alcaloídico, ya sea para suponer que los alcaloides se originen en la demolición de las albúminas, ya en un proceso anejo de su formación.

Según lo precedente, es perfectamente admisible la existencia de una relación entre el contenido de albúmina de la raíz y el de nicotina en la planta total.

Al objeto de poner en práctica la mencionada hipótesis, hemos

realizado las experiencias pertinentes al caso con *Nicotiana tabacum*, suerte paesana, durante el verano de 1947, en el jardín de experiencias de «Pflanzenphysiologisches Institut der E.T.H.» de Zürich, bajo la dirección del Prof. Dr. A. Frey-Wyssling, a quien expreso en estas páginas mi profundo agradecimiento, así como al Dr. H. Schmid de quien también he recibido orientación y ayuda.

Plántulas de treinta días, desarrolladas en invernadero, se trasplantan al pardín a un dispositivo en caja, donde durante algunos



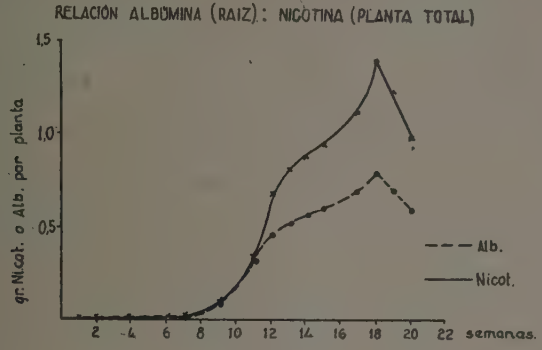
Gráfica I

días se protegen, especialmente de noche; hasta que por su desarrollo ya no precisan de cuidados especiales y quedan permanentemente a campo abierto. Periódicamente se les suministra riegos con solución diluída de nitrato amónico. A los siete días del trasplante se inician las experiencias analíticas, procediendo en los primeros ensayos con varias plantas en razón a su pequeño peso, y con tres en los restantes, tomando las cifras medias, en cada caso, para el cálculo y la representación gráfica. Seguidamente de recolectadas las plantas, se desecan a 60° de temperatura, que es la más adecuada para las sustancias ensayadas; se pulverizan y homogeneizan, las raíces por separado del resto del vegetal.

En la raíz determinamos albúmina, precipitándola, de un medio acuoso, según Barnstein (3); en el precipitado, determinamos el nitrógeno por semimicrométodo, con catalizador selenio-sulfato de cobre y destilación en aparato Parnas.

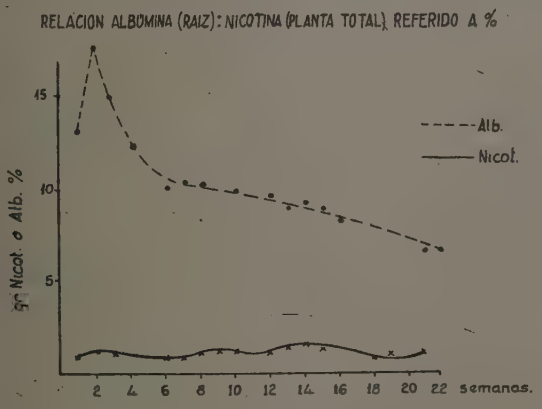
La nicotina, liberada de la planta con CO_3Na_2 en solución acuo-

sa saturada de ClNa, es destilada en corriente de vapor hasta recoger su totalidad en un volumen conocido. En fracciones de 7 c. c. de destilado se titula según el procedimiento basado en su reacción



Gráfica II

con BrCN y anilina, y lectura ulterior en el fotómetro de Pulfrich con filtro S-47; el coeficiente de máxima extinción leído se traslada a la curva patrón resultante de la titulación de los reactivos,



Gráfica III

y se busca el equivalente en nicotina, que se refiere después a planta total. (Omitimos más detalles del procedimiento por haberlo hecho ya con la extensión deseable en otra comunicación (4).)

Los resultados se representan en las gráficas I, II y III. La I es una simple relación de peso entre la planta total y la raíz. La II representa la relación *Albúmina en raíz*: *Nicotina en plan-*

ta total. Hasta la undécima semana las proporciones de albúmina y nicotina en raíz y planta total, respectivamente, transcurren muy parecidas. Se puede suponer, que de cada dos átomos de nitrógeno, tomados por la raíz de tabaco, sólo se fija uno (una molécula de aminoácido normal) para la síntesis de albúmina, separándose el otro (1/2 molécula de nicotina) como sustancia de desecho (?). Como hemos indicado en otra ocasión (5), la raíz de *Nicotiana* se comporta muy poco económica en el metabolismo nitrogenado si consideramos a los alcaloides como sustancias de desecho. Para mantener el criterio, establecido de antes, que considera el metabolismo nitrogenado altamente económico para la planta, debemos conferir en nuestro caso (nicotina), a los alcaloides, alguna función de reserva para el vegetal, ya que parece excesiva la proporción del 50 % de nitrógeno separado como producto de excreción en forma de alcaloide. En las semanas siguientes se observa primero un incremento en la proporción de nicotina, correspondiente a la proximidad de la floración (12.ª semana) y el máximo a la maduración de las semillas (18.ª semana), después hay pérdida de ambas sustancias al morir la planta. En la gráfica III representamos la albúmina en raíz y nicotina en planta total, referido a tanto por ciento de droga desecada a 60° C. de temperatura. La curva, correspondiente a albúmina, se muestra en descenso progresivo al disminuir el porcentaje de albúmina y aumentar las sustancias celulósicas y lignificadas, o sea que la célula reduce proporcionalmente su parte vital para aumentar las formaciones de resistencia y sostén. El número más bajo de la primera semana, en relación a la segunda, lo atribuímos a la crisis provocada por el trasplante. La curva de nicotina es totalmente inexpresiva desde el punto de vista fisiológico, como es general en los resultados procentuales, aunque tiene su valor farmacognóstico por referirse a la riqueza de alcaloide por ciento de una droga, lo que determina su calidad, independientemente de otras capacidades y circunstancias fisiológicas.

Pflanzenphysiologisches Institut der E.T.H.
Zürich, 1948.

BIBLIOGRAFIA

(1) Bibliografía de BLANK, F.—*Experientia*, **1** (1945), 111.
(2) Bibliografía de SCHMID, H.—Tesis E. T. H. Zürich (1948).
(3) BRÜCKNER, H.—*Die Biochemie des Tabaks*. Berlín (1936), 364.
(4) SERRANO, M.—Estos ANALES, **46** B (1948), núm. 6, 766.
(5) SCHMID, H. u. SERRANO, M.—*Experientia*, **4** (1948), 311-312.

98 ESTUDIO DE ALGUNAS CONSTANTES FISICAS DE LA LECHE Y SU APLICACION A LA FISCALIZACION BROMATOLOGICA, *por la doctora* SARA BORRELL.

SUMMARY

A comparative study of three differnts tests that are in general use for the detection of added water to the milk is made in the present work.

These are the *Freezing point,* the *Refractive index* and the *Density tests.*

The resul of our experiments show that the Density has no value by itself, as a laboratory control test, and that it must not on any account be used.

The Refractive Index has a great number of errors that are pointed out in our work.

We emphasize the advantages of the Freezing Point as a laboratory control test for detecting the percentage of added water to the milk.

We state in this work as the result of the analisis carried out that the Δ for genuine milk is —0,526°.

El fin esencial del trabajo ha sido estudiar un método que, para la inspección bromatológica de la leche, tiene carácter oficial en un gran número de naciones europeas y americanas, pero del cual no se ha hecho hasta el presente utilización alguna en España. Se trata del punto de congelación de la leche, y así se ponen de manifiesto las ventajas que esta constante de la leche tiene sobre su índice de refracción, densidad y sólidos no grasos, cuando se utilizan para la fiscalización bromatológica de este alimento.

Sería absurdo afirmar que la determinación del aguado de la leche es un problema fácil; bastará decir que hace más de sesenta años se estudian y proponen métodos para su evaluación, sin que hasta el presente ninguno de ellos haya sido unánimemente aceptado.

En un principio se utilizó la determinación del residuo desgrasado, es decir, los sólidos totales menos la grasa, como dato de referencia para determinar la adición fraudulenta de agua a la leche.

El promedio de sólidos totales de la leche se considera 12,65 % y el de grasa de 3,75 %; por tanto, los sólidos *no* grasos serán ,9 %.

Al adicionar agua a la leche, las cifras mencionadas disminuirán proporcionalmente al agua añadida, y así se da la fórmula:

$$\frac{S - S'}{S} \times 100$$

En que S es el mínimo de S no G. fijado para una leche pura, y que se utilizará cuando no se conoce la riqueza original de la leche que se analiza, caso que es lo que lógicamente ocurre en la inspección higiénica de la leche (sólo en el caso de ser leche de un solo animal sería posible obtener una muestra de control por ordeño del animal en presencia del inspector sanitario).

S' son los S. no G. de la muestra que se analiza.

Pero la leche es una secreción natural y, por tanto, su composición cualitativa tiene ligeras variaciones, no sólo entre las diferentes regiones, razas y rebaños, sino aun dentro de éstos pueden las distintas vacas de una granja dar leches con cifras de S. no G. relativamente dispares.

Además, existe el problema de las leches originalmente pobres en sólidos no grasos, para las cuales la base de los 8,5 % (cifra mínima aceptable para la leche completa) será un error manifiesto, y así una leche cuyo contenido de S. no G. dé una cifra inferior a 8,5 no será necesariamente una leche aguada, como tampoco el poseer un tanto por ciento superior a este número, no quiere decir de una manera taxativa, ni mucho menos, que la leche es pura.

Si la densidad del agua es 1, y la de la leche es 1,032 (promedio mínimo aceptado para la leche pura, mezcla, de distintos animales), a los ojos del profano sería problema fácil el investigar el aguado de la leche, para lo que bastará determinar la densidad y hacer cálculos a partir de ella.

Hay además, la investigación de la presencia de nitratos en la leche la «Proporción de Vieth» (uno de los métodos más exactos, pero también de los más largos de determinar y que no va a discutirse ahora), el número crioláctico, el método espectroscópico, el índice de refracción, el punto de congelación, etc., etc.

Se puede sospechar (1) la adición de agua a una leche cuando:

a) El % de grasa es inferior a 3 gr.

b) El % del residuo seco es inferior a 11,5 gr.

c) El % de sólidos no grasos es inferior a 8,5 gr.

d) El % de cenizas es inferior a 0,65 gr.

e) La densidad es inferior a 1,027.

f) El índice de refracción menor a 1,34162.

g) El punto de congelación más próximo a 0° que —0,55°.

El estudio de las tres constantes físicas últimamente mencionadas es el objeto del presente trabajo.

DESCENSO CRIOSCOPICO

Hace aproximadamente cincuenta años que por primera vez se habló de la posibilidad de utilizar el punto de congelación de la leche como dato de referencia para reconocer la adición fraudulenta de agua.

El fundamento radica en el fenómeno de la presión osmótica.

Es Drese (2) quien por primera vez en 1892, dice que la presión osmótica de la sangre de las vacas es prácticamente constante, y siendo la leche elaborada a partir de ella, era de presumir que la presión osmótica de este líquido, si no idéntica a la de la sangre, guardaría al menos cierta relación con ella.

Como la presión osmótica de la leche se reduce por la adición de agua, la medida de aquélla servirá para investigar el aguado de la leche.

La presión osmótica es una constante física relativamente difícil de determinar, pero por fortuna existe una estrecha relación entre ella y el punto de congelación.

En 1714, Fahrenheit estudia el fenómeno del sobreenfriamiento del agua. Blagden, en 1788, trabaja sobre la diferencia entre el punto de congelación de disolventes puros y su descenso crioscópico cuando en su seno existen cuerpos disueltos. Pero, es F. M. Raoult quien, en 1878, publica su primer trabajo sobre crioscopia, y ya durante el resto de su vida (hasta 1901), se dedica al estudio de este capítulo de la Física, fijando leyes y métodos que aún siguen utilizándose en nuestros días.

Hamburger, Burgaiszky, Strauss y otros, confirman los estudios de Dreser y la constancia del punto de congelación de la leche.

En 1895, Beckmann y Jordis (3) proponen de un modo definitivo la utilización de esta constante física para investigar la

adición de agua a la leche. Y así, el tipo de crioscopia utilizada por Beckmann, es el que se emplea hasta 1914, en que Monier-Williams, publican su clásico trabajo sobre este tema. Estos autores utilizan los vasos de Dewar y el éter como agente para conseguir el enfriamiento.

En 1917, Hotvet revisa los diferentes trabajos publicados sobre el punto de congelación de la leche, y cuatro años más tarde dice (4): «No existe regularidad alguna respecto a la manera de hacer la determinación, los aparatos son diferentes, según los autores, e incluso cuando se hace la crioscopia, según Beckmann no se guarda la degida uniformidad en las determinaciones, por lo que los resultados de los diferentes autores y laboratorios no pueden compararse.».

Hortvet estudia la construcción de un aparato standard con el cual no sea necesario hacer ninguna corrección, y se acuerda determinar no el punto de congelación, sino el descenso crioscópico, para así eliminar en la posible errores, no sólo en la manera de operar, sino en los cálculos, en los que por utilizarse diferentes fórmulas de corrección, los resultados de diferentes laboratorios no pueden compararse.

Monier-Williams (5) dicen que la depresión obtenida por Hortvet es un poco elevada (0,015 aprox.), pero a pesar de ello se ha prescindido de hacer correcciones de ninguna clase, posiblemente debido a que no se tiene seguridad sobre cuáles deben introducirse.

Como resultado, la S. P. A. aprueba (6) como método oficial la técnica de Hortvet descrita en «The Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Agrucultural Chemist» (tercera ed., 1930).

Posteriormente Monier-Williams, Elsdon y Stubss (7), (8), tratan de modificar el aparato de Hortvet, y si bien la última modificación de Stubbs parece que ofrece alguna ventaja en la manera de manejarlo, no posee ninguna respecto al fin práctico que la prueba persigue.

Las cifras que con el aparato y técnica de Hortvet se obtienen (9), no son verdaderos puntos de congelación, pero esto no afecta en absoluto respecto a la utilidad de la prueba, ya que todas las determinaciones se efectúan bajo idénticas condiciones, y si se aplicase alguna corrección sería la misma para todas, y el resultado práctico de los análisis sería idéntico.

La presión osmótica de la leche es producida por la lactosa y

las sales que existen en disolución y, por tanto, son las sustancias que originan la depresión en el punto de congelación. La grasa que la leche posee y que está bajo forma de emulsión no afecta en absoluto la presión osmótica, y las proteínas que existen bajo el estado coloidal la afectan tan poco, que, prácticamente, su acción puede despreciarse sin cometer errores.

Siendo la lactosa una de las sustancias que directamente intervienen en el descenso crioscópico de la leche, si ésta no es fresca y como consecuencia su acidez es elevada por la producción de láctico a partir del azúcar, se producirá un pequeño error en el resultado, que estará condicionado por la proporción de la lactosa que se transformó en ácido (10).

Puede la proporción de lactosa de una leche pura ser inferior a la normal (11), pero en este caso el descenso crioscópico no se altera, ya que de una manera automática se produce un pequeño aumento de los elementos minerales que compensarán el descenso de la lactosa y que hacen que la presión osmótica permanezca constante y, por tanto, el descenso crioscópico no será menor al fijado para la leche pura.

Si la acidez de la leche fuese superior a 22, no deberá determinarse el punto de congelación a pesar de los factores de corrección que se dan.

Parece que la alimentación del ganado y variación de estación no ejercen influencia en el punto de congelación de la leche.

El promedio, sin corrección, del descenso crioscópico de la leche de diferentes animales (vacas) se considera 0,545 ; pero oscilando las variaciones de 0,530 a 0,570, la cifra 0,53 se acepta como base para reconocer la adición fraudulenta de agua.

Lenis-Lester (12) da para leches del sur de Africa un promedio de 0,541 con límites de 0,528 y 0,561. Sin embargo, algunos autores (13), (14) dan cifras inferiores para la leche pura de vaca.

Se ha estudiado el efecto de un previo calentamiento de la leche, y si bien hay distintos criterios respecto a los resultados analíticos, la realidad es que por ser el cambio que la leche pueda experimentar muy pequeño, la adición fraudulenta de agua podrá determinarse, a no ser que la leche se hubiese concentrado mucho por el calentamiento o bien hubiese sido diluída por el vapor de agua que se utilizó en el proceso (esterilización) de calentamiento.

Cálculo del «aguado» de la leche en función de su descenso crioscópico:

Según la fórmula de la American Association of Official Agricultural Chemist

$$W = \frac{100\,(T - T')}{T}$$

W = agua añadida.

T = descenso crioscópico de la leche pura, o bien la cifra mínima legal previamente fijada.

T' = descenso crioscópico de la leche problema.

Cada 0,01° por cima de la cifra normal indica aproximadamente la adición de un 2 % de agua.

Los autores difieren en cuanto a la exactitud de esta fórmula, y si bien unos dicen da valores un poco altos (15), otros obtienen resultados algo bajos con ella (16).

Teniendo en cuenta una serie de factores que no es posible detallar aquí, Elsdomy Stubbs dan la siguiente fórmula en que hacen intervenir los sólidos totales (ST):

$$W = \frac{T - T'}{T} \times 100 - TS$$

y que es exacta si el agua añadida no excede del 20 %. Si es de un 25 %, la fórmula tiene un error alrededor de 0,5 % y que asciende a 2 % cuando el agua es un 90 %.

La parte desagradable del método de Hortvet es: *a*) el control manual del agente empleado en la refrigeración; *b*) el empleo de éter, sustancia cuyos vapores son un peligro en potencia en todo laboratorio; *c*) el tiempo relativamente largo que requiere cada determinación, unos quince minutos.

Todos estos inconvenientes han sido subsanados en el aparato diseñado por P. L. Temple (17), y que poseyendo todos los principios esenciales del de Hortvet, reduce no sólo las manipulaciones, sino el coste de cada determinación con lo que el aparato, relativamente caro, será rápidamente amortizado en el laboratorio o centro donde sea necesario el análisis diario de numerosas muestras de leche.

Consigue Temple el enfriamiento con una solución de cloruro cálcico a concentración tal que su punto de colgelación es de —2,3°

y cuya temperatura mantiene constante por dispositivo adecuado. El motorcillo, tubos, etc., van montados sobre un mueblecito (especie de heladora eléctrica) que fácilmente puede ser transportado de un laboratorio a otro, y para cuyo funcionamiento sólo será necesario conectar con la corriente eléctrica.

En The H.D.R.I. comprobé la exactitud de los resultados analíticos que con estos dos aparatos se obtienen, siendo el de Temple de manejo sencillo y gran rapidez.

INDICE DE REFRACCION

El índice de refracción de la leche se ha usado en Estados Unidos con el fin de determinar el aguado de la leche, y algunos autores lo ensalzan hasta considerarlo como el mejor de todos los que con tal fin han sido utilizados. Pero deteniéndose a pensar un poco, se ve que ninguna o muy poca ventaja tiene sobre la determinación de cualquiera de los componentes de la leche, que son relativamente constantes en ella y que, sin embargo, carecen de valor respecto a la determinación del aguado de las leches.

Por las propiedades de la leche, la determinación directa de su índice de refracción es dificilísimo o prácticamente imposible. Es necesario, pues, obtener primero el suero de la leche.

La diferencia entre el índice de refracción del agua (1,333) y el del suero de la leche, es debido al efecto que sobre la refracción de luz ejercen las sustancias en él disueltas, esencialmente la lactosa y las sales, pero además, el agente empleado para la clarificación o desprotenización de la leche se reflejará también en la lectura refractométrica.

Los métodos que para la obtención de suero se siguen, son muchos los que dicen ninguno de ellos es perfecto. A continuación damos algunos de los más corrientemente utilizados.

a) Coagulación espontánea de la leche («agriado»).
b) Coagulación con éter.
c) Acido acético.
d) Solución de cloruro cálcico.
e) Solución de sulfato de cobre.
f) Solución de ácido fosfowolfrámico.
g) Tetracloruro de carbono.

h) Hierro dializado.
i) Filtración por bujías porosas.

Evidentemente, excepto el método (*a*) y el (*i*), en todos se introducen sustancias extrañas cuya presencia en el suero de la leche, influirán de una manera diferente en la lectura refractométrica.

Parece que el método mejor será el de filtración por bujías porosas, pero a veces no será fácil poseer las de la porosidad adecuada, ya que no ha de olvidarse el análisis de las leches, no siempre se efectuará en laboratorios bien dotados de material.

La coagulación espontánea tiene el inconveniente de ser un método pesado, es preciso esperar a que la leche se agrie por sí sola y no es demasiado fácil controlar exactamente el proceso para saber cuál es el momento adecuado y exacto para hacer la filtración; además, como luego veremos, la acidez influye en el índice de refracción del suero.

Utilizando el ácido acético no siempre se produce un coágulo del que el suero pueda separarse rápidamente por filtración, no obstante, es el método oficial de la A. O. A. C.

Con cloruro cálcico es necesario calentar, cosa nada recomendable. Este método se ha usado mucho en Europa.

Si la coagulación se hace con sulfato de cobre, hay que tener muy en cuenta la acidez de la leche.

Los filtrados que se obtienen con el ácido fosfowolfrámico son muy claros y no hay que tener en cuenta la acidez (el reactivo se prepara en solución nítrica). Los resultados a que se obtienen son más bajos que con el sulfato de cobre, quizás debido a una mejor alimentación de las albúminas de la leche.

Con hierro dializado los filtrados son perfectos, pero los resultados más bajo todavía.

Promedios deducidos de la tabla que da Richmond:

Coagulación espontánea=1,3434.
Sulfato de cobre=1,3419.
Acido fosfowolfrámico=1,3407.
Hierro dializado=1,3374.

Ya se ha dicho que no existe uniformidad en cuanto al agente clarificante que debe utilizarse, pero aun utilizando el mismo re-

activo los promedios que para la leche pura dan los diferentes autores varían bastante, y así, para el sulfato de cobre, Eisdom y Stubbs dan 38,35; la A. O. A. C., 36,0; Tocher fija los límites de 37,0 a 39,0 para la leche normal, y dice que con cifras inferiores a 36,0 se puede considerar que la leche está aguada, si bien un número superior a 36,0 no confirma la pureza de la leche.

Ahora bien, guardando el índice de refracción un gran paralelismo con los sólidos totales de la leche, ¿posee realmente una gran ventaja o mayor exactitud la determinación de aquél sobre éstos?

Si bien la previa pasteurización de la leche no afecta el índice de refracción, sí varía por calentamiento prolongado, a más de 70°, seguramente por la transformación de las proteínas, que serán precipitadas en mayor o menor grado, según la calefacción, y así un calentamiento a 100 durante quince minutos, hace variar el índice de refracción de 38,2 a 36,25. La acidez influye en esta constante física y parece que la edad del animal puede influir también en el índice de refracción de la leche por él producida.

Cuando los sólidos no grasos son altos, también lo es el índice de refracción e igualmente baja al descender aquéllos, pero no puede distinguirse por la determinación de esta constante física entre una leche que originalmente es pobre en sólidos no grasos y la que lo posee como consecuencia del aguado.

Según Elsdom y Stubbs (19), y como consecuencia de una serie de trabajos por ellos realizados sobre el índice de refracción de leche, esta constante no reúne las ventajas que en un principio se le había atribuído para investigar la adición fraudulenta de agua a la leche.

DENSIDAD

Es la leche un líquido de naturaleza complejísima, en el que existen sustancias bajo formas de emulsión (grasa), solución coloidal (proteínas), verdadera solución (lactosa y sales) y otras permanecen bajo el estado de suspensión (sales insolubles).

Por ser, pues, un líquido acuoso, en el que existen sustancias disueltas, su densidad será mayor que la del agua, pero como a su vez posee grasa, ésta hará disminuir la densidad y, por tanto, esta constante física estará condicionada esencialmente por ambos factores.

Quitando, pues, grasa a la leche su densidad aumenta, y agregándole agua disminuirá y si se combinan ambas podrá lograrse que la densidad permanezca constante.

Es la densidad una determinación que ha venido usándose para investigar la adición fraudulenta de agua a la leche.

Si se trata de determinar la adición de grandes cantidades de agua esta prueba tiene algún valor, pero desde cualquier punto de vista que se considere es una determinación muy grosera debido a multitud de razones, algunas de las cuales van a ser expuestas muy brevemente.

Cuando la leche se abandona por algún tiempo su densidad aumenta. La leche recién ordeñada tiene una gran cantidad de aire interpuesto y es necesario esperar al menos una hora para que este aire que se interpuso durante el ordeño sea eliminado.

Recknagel fué el primero que observó que la densidad determinada una hora después del ordeño era menor que la que se obtenía varias horas después de él. Vió que el aumento de densidad era regular y más bajo cuando la temperatura era también baja y atribuyó este cambio a una alteración en el volumen de caseína.

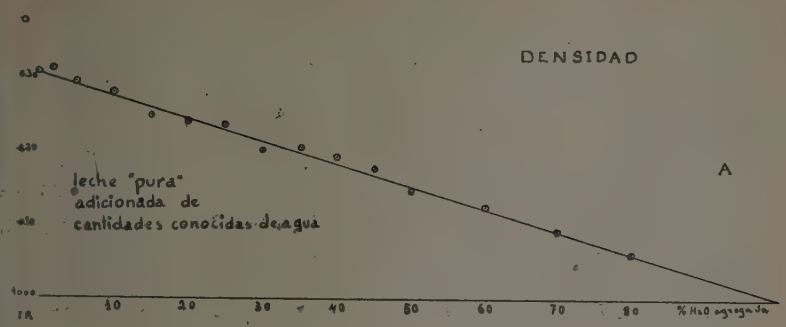
Vieth y Richmond confirman el «fenómeno de Recknagel» (que así ha sido llamado), si bien estos autores encuentran unos factores un poco más altos (9) y ven también que el aumento de densidad al pasar el tiempo es más rápido a bajas temperaturas que a altas.

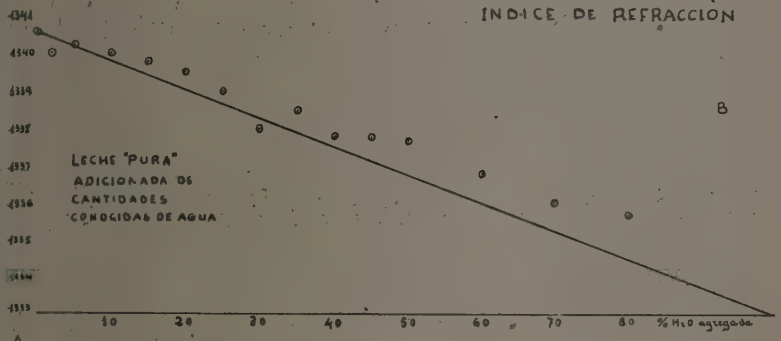
El fenómeno no guarda relación con la lactosa, ni puede admitirse que tenga relación alguna con los enzimas como se creyó en un principio, más bien parece que esté relacionado con la grasa cuya densidad será mayor a baja temperatura.

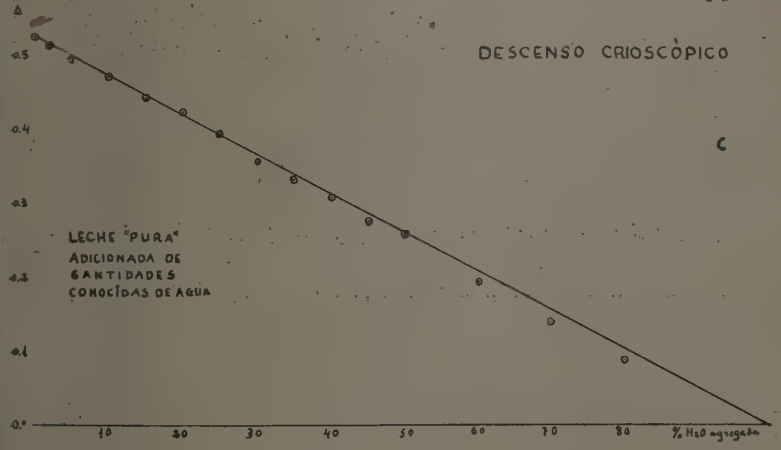
Según Smethan estas variaciones se deberían a la presencia de burbujas de aire, si bien tampoco esto parece ser cierto. Es inconcebible que burbujas de aire generadas durante el ordeño persistan doce horas, mientras que si fueron originadas por otros medios (al verter la leche en un separador por ejemplo) desaparezcan en una hora.

En resumen, el hecho es éste; no es indiferente el momento en que se determine la densidad y, naturalmente, está influenciada por la temperatura, tanto en el momento de hacerse la determinación como a la que previamente la leche estuvo sometida.

Por otro lado, la variación de la densidad de la leche de los distintos animales (vacas) es de 1,0135 a 1,0397, es decir, casi po-


DENSIDAD
A
leche "pura"
adicionada de
cantidades conocidas de agua
10 20 30 40 50 60 70 80
% H2O agregada


INDICE DE REFRACCION
B
LECHE "PURA"
ADICIONADA DE
CANTIDADES
CONOCIDAS DE AGUA
10 20 30 40 50 60 70 80
% H2O agregada


DESCENSO CRIOSCÓPICO
C
LECHE "PURA"
ADICIONADA DE
CANTIDADES
CONOCIDAS DE AGUA
10 20 30 40 50 60 70 80
% H2O agregada

dría agregarse dos veces su volumen de agua a la segunda para alcanzar la densidad mínima citada para una leche pura.

Para la mezcla de leche, es decir, la procedente de varios animales y que es la que vulgarmente se encuentra en el mercado, la variación oscila solamente entre 1,030 y 1,034, pero también podría adicionarse hasta un 10 % de agua a la segunda, sin que pudiera decirse por la determinación de la densidad que existía adulteración.

Si a una leche de 1,032, promedio normal, se le quita toda su grasa, el producto resultante tiene aproximadamente 1,036 y podrá agregársele algo más de un 10 % de agua para de nuevo rebajar su densidad a 1,032.

Una leche que posea un 3 % de grasa y 1,032 de densidad y se le adicione grasa hasta que alcance un 4 %, la densidad del producto resultante será alrededor de 1,028, es decir, menor a la cifra mínima establecida como promedio para la leche pura, y sin embargo esa leche no se ha «aguado».

Con sólo lo hasta aquí señalado se puede decir que la densidad como prueba absoluta está sometida a muchos errores aun cuando no puede negársele un cierto valor como prueba preliminar.

PARTE EXPERIMENTAL

Se comenzó analizando leches de distintas lecherías de todos los distritos madrileños (un promedio de ocho muestras por distrito) y la procedente de dos granjas, cuya garantía de pureza era absoluta.

En esta serie de muestras, más de 150, se determinó: *densidad, grasa, residuo no graso* e *índice de refracción,* usando como agentes clarificantes el sulfato de cobre y el ácido fosfowolfrámico, para ver con cuál de ellos se obtenía un suero mejor y resultados más concordantes (tablas I, II, III, IV).

A continuación, en leches de diferentes vacas y la de «mezcla», procedentes de los distintos animales de una de las granjas, se hicieron además de las determinaciones analíticas mencionadas el *punto de congelación* (tabla V).

Finalmente, a partir de unas leches puras se hicieron diluciones y con la fórmula ya mencionada, en función de los Δ hallados, se calculó el agua adicionada (tabla VI).

TABLA I

Muestra	Grasa	Densidad	Indice refracción A	Indice refracción B	Acidez	Residuo desgrasado
1	1,7	1,018	1,3385	1,3380	0,088	5,09
2	3,1	1,023	1,3395	1,3390	0,111	6,63
3	2,5	1,025	1,3394	1,3388	0,112	7,03
4	3,1	1,013	1,3375	1,3369	0,068	4,12
5	4,9	1,015	1,3379	1,3365	0,060	4,98
6	2,4	1,027	1,3310	1,3309	0,134	7,52
7	2,0	1,019	1,3386	1,3384	0,118	5,40
8	2,0	1,020	1,3391	1,3390	0,147	5,66
9	1,6	1,016	1,3391	1,3379	0,111	4,57
10	1,0	1,016	1,3380	1,3372	0,074	4,45
11	2,0	1,016	1,3393	1,3380	0,087	4,65
12	1,2	1,015	1,3390	1,3372	0,082	4,24
13	2,8	1,027	1,3408	1,3400	0,172	7,58
14	2,1	1,019	1,3391	1,3380	0,084	5,42
15	2,0	1,015	1,3380	1,3372	0,093	4,40
16	1,7	1,016	1,3382	1,3370	0,075	4,59
17	2,5	1,026	1,3400	1,3390	0,136	7,28
18	1,2	1,020	1,3385	1,3370	0,071	5,49
19	2,8	1,028	1,3410	1,3403	0,163	7,85
20	2,7	1,022	1,3396	1,3381	0,078	6,29
21	2,2	1,016	1,3380	1,3370	0,096	4,69
22	2,7	1,026	1,3410	1,3397	0,120	7,31
23	1,7	1,025	1,3390	1,3380	0,082	6,84
24	1,8	1,014	1,3385	1,3376	0,064	6,15
25	2,2	1,013	1,3388	1,3370	0,145	3,94
26	2,5	1,022	1,3400	1,3390	0,118	6,55
27	2,0	1,019	1,3388	1,3380	0,125	5,40
28	2,3	1,024	1,3402	1,3390	1,122	6,73
29	1,9	1,010	1,3370	1,3359	0,101	3,15
30	4,1	1,021	1,3400	1,3389	0,140	6,20
31	2,4	1,022	1,3389	1,3382	0,101	6,23
32	2,1	1,020	1,3398	1,3380	0,096	5,67
33	2,0	1,021	1,3393	1,3380	0,144	5,90
34	3,3	1,025	1,3405	1,3380	0,108	7,40
35	2,7	1,026	1,3405	1,3395	0,126	7,32
36	1,5	1,018	1,3390	1,3370	0,087	5,05
37	2,8	1,025	1,3405	1,3400	0,144	7,08
38	1,7	1,017	1,3372	1,3370	0,078	4,84
39	1,7	1,012	1,3371	1,3360	0,147	3,59
40	1,8	1,013	1,3375	1,3360	0,055	4,86
41	1,7	1,013	1,3372	1,3360	0,057	3,84
42	1,9	1,012	1,3370	1,3358	0,138	2,63
43	2,2	1,025	1,3400	1,3388	0,163	6,98

Muestra	Grasa	Densidad	Indice refracción A	Indice refracción B	Acidez	Residuo desgrasado
44	1,8	1,016	1,3380	1,3370	0,167	4,61
45	1,7	1,018	1,3380	1,3262	0,093	5,09
46	3,5	1,023	1,3400	1,3385	0,107	6,71
47	3,7	1,021	1,3400	1,3380	0,151	6,24
48	1,6	1,013	1,3410	1,3375	0,075	3,82
49	1,6	1,016	1,3377	1,3365	0,084	4,82
50	1,5	1,017		1,3368	0,084	4,80
51	1,3	1,014		1,3360	0,095	4,01
52	2,6	1,026	1,3400	1,3598	0,140	7,30
53	2,4	1,014	1,3372	1,3365	0,087	4,23
54	1,5	1,015	1,3377	1,3370	0,085	4,30
55	1,3	1,017	1,3380	1,3372	0,093	4,67
56	2,7	1,018	1,3390	1,3376	0,113	5,29
57	3,2	1,025	1,3400	1,5388	0,119	7,16
58	1,2	1,022	1,3396	1,3386	0,191	5,99
59	2,4	1,024	1,3400	1,3390	0,123	6,75
60	2,6	1,018	1,3388	1,3380	0,078	5,18
61	1,9	1,017	1,3385	1,3370	0,142	4,88
62	2,1	1,017	1,3382	1,3370	0,140	4,92
63	2,9	1,016	1,3385	1,3372	0,102	4,83
64	1,8	1,018	1,3386	1,3375	0,132	5,11
65	2,3	1,027	1,3402	1,3390	0,165	7,50
66	1,7	1,024	1,3380	1,3371	0,100	6,59
67	2,5	1,026	1,3399	1,3391	0,129	7,28
68	2,5	1,027	1,3400	1,3390	0,127	7,53
69	2,0	1,019	1,3385	1,3378	0,098	5,40
70	1,4	1,015	1,3378	1,3370	0,081	4,28
71	1,5	1,016	1,3380	1,3370	0,089	4,55
72	2,1	1,019	1,3390	1,3378	0,089	5,42
73	2,6	1,027	1,3400	1,3390	0,141	7,55
74	2,1	1,011	1,3370	1,3360	1,887	3,42
75	1,7	1,012	1,3370	1,3358	0,196	3,59
76	2,4	1,026	1,3400	1,3390	0,143	7,26
77	2,7	1,020	1,3400	1,3388	0,196	5,79
78	2,4	1,022	1,3397	1,3380	0,131	6,23
79	5,4	1,026	1,3400		0,165	7,83
80	1,6	1,018	1,3383	1,3374	0,138	5,07
81	2,7	1,025	1,3392	1,3391	0,140	7,06
Promedio	2,2	1,020	1,3388	1,3378	0,115	5,61

A.—Suero obtenido utilizando sulfato de cobre como agente precipitante.

B.—Suero obtenido utilizando ácido fosfowolfrámico como agente precipitante.

TABLA II

Muestra	Grasa	Densidad	Indice refracción A	Indice refracción B	Acidez	Residuo desgrasado
Granja A	2,3	1,032	1,3410	1,3405	0,230	7,83
»	3,2	1,029	1,3418	1,3405	0,216	8,50
»	2,7	1,031	1,3420	1,3402	0,158	8,56
»	3,0	1,030	1,3411	1,3410	0,152	8,36
»	3,0	1,030	1,3420	1,3408	0,197	8,36
»	3,0	1,031	1,3415	1,3410	0,321	8,36
»	3,0	1,031	1,3415	1,3410	0,321	8,36
»	3,0	1,031	1,3417	1,3405	0,205	8,61
»	3,1	1,034	1,3430	1,3410	0,154	8,36
»	2,7	1,031	1,3420	1,3411	0,187	8,57
»	3,4	1,030	1,3411	1,3409	0,145	8,44
»	2,3	1,031	1,3418	1,3408	0,151	9,55
»	2,5	1,033	1,3415	1,3409	0,182	9,02
»	4,0	1,031	1,3415	1,3405	0,256	8,80
»	3,2	1,032	1,3420	1,3408	0,240	8,90
»	2,7	1,033	1,3410	1,3400	0,174	9,05
»	2,7	1,030	1,3410	1,3405	0,147	8,31
»	3,1	1,030	1,4311	1,3402	0,147	8,39
»	3,3	1,032	1,3417	1,3406	0,175	8,92
»	3,1	1,029	1,3318	1,3415	0,165	9,14
Promedio	3,0	1,031	1,3415	1,3406	0,188	8,62

TABLA III

Muestra	Grasa	Densidad	Indice refracción A	Indice refracción B	Acidez	Residuo desgrasado
Granja B	5,5	1,028	1,3415	1,3408	0,157	8,35
»	4,6	1,028	1,3415	1,3405	0,184	8,05
»	4,9	1,028	1,3421	1,3400	0,187	8,23
»	5,1	1,028	1,3420	1,3408	0,170	8,26
»	3,7	1,031	1,3421	1,3411	0,156	8,75
»	3,0	1,030	1,3410	1,3408	0,143	8,37
»	4,1	1,031	1,3420	1,3411	0,201	8,81
»	2,8	1,032	1,3418	1,3405	0,158	8,83
»	3,0	1,032	1,3418	1,3403	0,162	8,86
»	4,1	1,031	1,3420	1,3410	0,152	8,82
»	4,4	1,030	13415	1,3407	0,174	8,64
»	4,6	1,032	1,3420	1,3420	0,170	8,18
»	4,6	1,031	1,3415	1,3400	0,162	8,92
»	4,7	1,031	1,3422	1,3411	0,175	8,94
»	4,0	1,031	1,3410	1,3398	0,160	8,81
»	3,8	1,029	1,3413	1,3411	0,165	8,26
»	4,4	1,030	1,3415	1,3410	0,153	8,93
»	2,7	1,033	1,3415	1,304	0,183	9,05
»	2,8	1,030	1,3412	1,3400	0,179	8,33
»	3,3	1,032	1,3415	1,3410	0,176	8,92
Promedio	4,0	1,030	1,3416	1,3406	0,168	8,65

TABLA IV

Muestra	Grasa	Densidad	Indice refracción A	Indice refracción B	Acidez	Residuo desgrasado
Vaca g)	2,9	1,030	1,3418	1,3400	0,142	8,34
» h)	3,0	1,033	1,3422	1,3410	0,162	9,11
» i)	2,8	1,031	1,3420	1,3403	0,167	8,56
» j)	5,2	1,030	1,3410	1,3400	0,156	8,80
» k)	6,5	1,031	1,3415	1,3408	0,154	8,30
» l)	6,8	1,033	1,3420	1,3410	0,243	9,80
» m)	4,9	1,028	1,3414	1,3400	0,136	8,23
» n)	2,4	1,030	1,3410	1,3405	0,145	8,42
» o)	3,3	1,027	1,3410	1,3402	0,131	7,68
» p)	3,5	1,029	1,3420	1,3418	0,142	8,21
» q)	3,5	1,029	1,3420	1,3418	0,142	8,21
» r)	2,2	1,032	1,3428	1,3415	0,165	8,72
» s)	4,5	1,934	1,3419	1,3410	0,153	9,65
» t)	2,4	1,030	1,3415	1,3410	0,194	8,26
» u)	2,4	1,026	1,3410	1,3401	0,154	7,26
» v)	2,9	1,028	1,3428	1,3410	0,142	7,86
Promedio	3,84	1,030	1,3416	1,3406	0,157	8,38

TABLA V

Muestra	Grasa	Densidad	Residuo engrasado	Ind. refrac. B	Descenso crioscópico
Vaca a)	10,0	1,0265	8,75	1,3411	—0,535
» b)	6,2	1,0254	7,74	1,3409	—0,520
» c)	6,2	1,0277	8,49	1,3411	—0,532
» d)	5,6	1,0280	9,37	1,3402	—0,555
» e)	4,1	1,0270	7,82	1,3404	—0,530
» f)	4,0	1,0290	8,30	1,3418	—0,550
«pura» (mezcla)	3,0	1,0302	8,35	1,3404	—0,535
»	3,9	1,0293	8,29	1,3393	—0,535
»	3,1	1,0320	8,75	1,3405	—0,520
»	3,6	1,0297	8,47	1,3410	—0,523
»	3,3	1,0313	8,66	1,3408	—0,528
»	2,7	1,0313	8,54	1,3410	—0,520

TABLA VI

Muestra	Agua agregada	Grasa	Densidad	Sólidos totales	Ind. refrac. B	Descenso crioscópico	Agua calculada
A	2 %	3	1,0310	11,72	1,3400	—0,5140	2,28
B	5 %	3	1,0290	11,10	1,3402	—0,4960	5,71
C	10 %	2,9	1,0270	10,48	1,3400	—0,4720	10,27
D	15 %	2,9	1,0248	9,85	1,3398	—0,4470	15,02
E	20 %	2,8	1,0242	9,74	1,3395	—0,4250	19,20
F	25 %	2,7	1,0237	9,49	1,3390	—0,3980	24,26
G	30 %	2,5	1,0202	8,25	1,3380	—0,3580	31,85
H	35 %	2,1	1,0204	7,77	1,3385	—0,3350	36,28
I	40 %	1,9	1,0193	7,28	1,3378	—0,3110	40,85
J	45 %	1,7	1,0175	6,75	1,3378	—0,2780	47,10
K	50 %	1,4	1,0146	5,68	1,3377	—0,2600	50,06
L	60 %	1,0	1,0124	4,75	1,3368	—0,1950	63,00
M	70 %	0,88	1,0094	3,67	1,3360	—0,1415	73,00
N	80 %	0,58	1,0062	2,50	1,3357	—0,0850	83,70
Pura (1)	0 %	3,2	1,0306	11,79	1,3406	—0,5260	00,00

(1) Promedios de las diferentes muestras de leche pura a partir de las cuales se hicieron las distintas diluciones.

Discusion de los resultados analiticos

Estudiemos primero los resultados obtenidos para *grasa, densidad* y *residuo no graso.*

Tabla VII

	Promedios establecidos para leche «pura»	Promedio de las muestras en las tablas				
		I	II	III	IV	II+III+IV
Densidad	1,032	1,019	1,031	1,030	1,030	1,0305
Grasa	3,0 %	2,2	3,0	4,0	3,8	3,6
Residuo no graso	8,5 %	5,6	8,6	8,6	8,4	8,5

Tabla VIII

% de las leches analizadas por nosotros y que están por bajo *de los promedios fijados para leche «pura»*

	I	II	III	IV	II+III+IV
Densidad	100,0	68,5	80,7	77,3	75,3
Grasa	88,9	36,8	15,4	31,8	26,8
Residuo no graso	100,0	47,7	38,4	59,1	47,7

resumiendo en dos grupos (leches dudosas (I) y leches buenas (II, III, IV)).

Tabla IX

% inferiores a los promedios normales

	Leches puras	Leches dudosas
Densidad	175,3	100,0
Grasa	26,8	88,9
Residuo no graso	47,7	100,0

(*) I=muestras procedentes de diferentes lecherías.
II=muestras procedentes de la Granja A.
III=muestras procedentes de la Granja B.
IV=muestras procedentes de diferentes vacas de la Granja B.

De la tabla IX se deduce que ninguna de las tres determinaciones (grasa, densidad y residuo no graso) nos proporcionan, por sí solas y aisladamente, cifras de verdadero valor respecto a la pureza de una leche.

Estudiemos a continuación los resultados que para *densidad, índice de refracción y descenso crioscópico,* se obtuvieron sobre una serie de muestras de absoluta garantía en cuanto a su pureza (química), y que fueron amablemente suministradas por la Granja B.

	Promedios para leche «pura»	% de muestras que están *por bajo* de los promedios para leche «pura»
1) Densidad	1,0326	91,0
2) Indice de refracción	1,3406	33,3
3) Descenso crioscópico	—0,526°	00,0

(1) Estas muestras eran muy ricas en grasa (promedio 4,65 %), lo que ratifica su baja densidad y pureza.

(2) El promedio que para índice de refracción obtuvimos nosotros utilizando el ácido fosfowolfrámico, como agente clarificante fué de 1,3406, cifra que adoptamos normal para nuestras determinaciones, ya que los autores dan cifras diferentes, según el método utilizado y aun dentro del empleo del mismo reactivo, para la obtención del suero lácteo; además preferimos este reactivo al sulfato de cobre (cuya cifra promedio es 1,3416), pues con él los filtrados son siempre perfectamente transparentes, cosa que no pasa a veces con el sulfato cúprico.

(3) El promedio que para el descenso crioscópico obtuvimos con nuestros análisis fué de —0,526°, y siendo la cifra inferior obtenida —0,520°, ésta deberá ser considerada como mínima para la leche «pura».

El índice de refracción tiene, pues, un tanto por ciento de error menor que la densidad, pero según él, existen un 33,3 % de leches que se darían posiblemente como adulteradas, y en el caso presente no lo son.

En el descenso crioscópico vemos que todas las muestras están por cima de la cifra mínima fijada para leche «pura», y si repasamos la tabla V, veremos, además, que en leches originalmente pobres en sólidos no grasos, el punto de congelación está por cima de los —0,52°.

¿Qué método es más sensible para determinar el aguado de la leche, el índice de refracción o el descenso crioscópico?

Partiendo de leches «puras» que son previamente analizadas, se hicieron diluciones (de a 80 %), y en estas leches, así diluídas, se determina:

Densidad, índice de refracción y descenso crioscópico: Los promedios de las dos o tres determinaciones hechas con cada una de las muestras previamente diluídas (van indicadas en la tabla VI).

Los resultados obtenidos para densidad siguen bastante bien la línea ideal que en la gráfica (A) trazamos desde 1,000 (densidad del agua) a 1,032 (densidad de la leche «pura»).

Para el índice de refracción trazamos otra línea desde 1,333 (índice de refracción del agua) a 1,3406 (índice de refracción para leche «pura»). Como reflejan los resultados analíticos trasladados a la gráfica (B), distan mucho de acoplarse a la línea ideal trazada y a la que deberían adaptarse si el método fuera realmente sensible para el objeto que nos proponemos de determinar la adición de pequeñas cantidades de agua a la leche.

En la gráfica (C) del descenso crioscópico, trazamos la línea entre el punto de congelación del agua a 0° y el descenso crioscópico de la leche punra —0,520°. Todos los números obtenidos en nuestras determinaciones coinciden perfectamente con la línea, y sólo cuando la proporción del agua es de 60, 70, 80 % nos da valores un poco más altos (3 %) que la realidad.

Pero, además, calculando la cantidad de agua de las muestras con arreglo a la fórmula:

$$\% \text{ de agua agregada a la leche} = \frac{T - T'}{T} \times 100$$

en que T = descenso crioscópico de la leche pura, T' = descenso crioscópico de la leche problema.

Los resultados obtenidos concuerdan con las diluciones empleadas en las determinaciones (Tabla VI).

RESUMEN

Punto de congelación.—Se opera sobre la totalidad de la leche sin reactivos ni sustancia extraña alguna.

Utilizando el método de Hortvet se evita el fenómeno de sobreenfriamiento, que se produce cuando en la refrigeración se utiliza hielo en vez de éter.

La técnica es sencilla, rápida y el aparato de muy poco coste, pudiéndose fácilmente construir en cualquier laboratorio. Unicamente el termómetro debe ser de absoluta garantía, siendo cómodo emplear el que Hortvet utiliza en su técnica.

El Δ no varía con el desnatado, pero se eleva por la adición de leche desnatada.

No tiene influencia sobre el Δ la época de lactación, la estación, la alimentación, ni la edad del animal (21) (22).

La mastitis tampoco rebaja el Δ (23) (24).

La leche inicialmente pobre en S. no G. tiene un Δ normal (25), pero si el descenso de estos sólidos no grasos se debe a la adición fraudulenta de agua, entonces el Δ guarda estrecha relación con la cantidad de agua añadida.

La diferencia entre el punto de congelación del agua y el Δ de la leche pura, es bastante grande.

La acidez afecta algo el Δ (26).

Hay fórmulas para calcular la proporción de agua añadida a la leche en función del Δ, y el error de ellas en leches, con un 80 % de agua es sólo de un 3 % en nuestros análisis, y de un 2,5 % según Richmond y otros.

Indice de refracción.—No se opera sobre leche completa.

La técnica es sencilla, pero el aparato es de elevado precio.

Como era de esperar, el desnatado o la adición de leche descremada no influye sobre el índice de refracción, ya que se opera sobre el suero de la leche.

La época de lactación tampoco influye sobre el mencionado índice y varía poco por los cambios de alimentación y por la estación. La edad, en cambio, sí parece ejercer cierta influencia sobre el índice de refracción.

La mastitis rebaja el índice de refracción, cosa de gran interés, pues una leche infectada podría confundirse con una que este aguada.

Con el índice de refracción no puede establecerse diferencia entre la leche aguada y la que originalmente es pobre en sólidos no grasos.

La diferencia entre el índice de refracción del agua (1,333) y el de la leche pura es escasa (en el caso de utilizar hierro dializado, 1,3374), y la adición de pequeñas cantidades de agua es difícil de determinar, como nuestros análisis demuestran.

No hay fórmulas prácticas que permitan calcular el agua en función del índice de refracción.

La acidez influye sobre el índice de refracción.

CONCLUSIONES

La *densidad* carece de valor para la fiscalización bromatológica de la leche.

El *punto de congelación* se determina sobre la leche completa, y sin haber sufrido ninguna manipulación, punto del problema al que nosotros damos importancia.

En la determinación del *índice de refracción* se utiliza un líquido en el que, además de faltar varios componentes genuínos de la leche, se han introducido sustancias extrañas que actúan sobre el índice de refracción de modo diverso. La falta de uniformidad de los métodos habla en contra de su utilidad.

El Δ normalmente aceptado en Gran Bretaña, Estados Unidos y Alemania es de —0,530°, y en nuestros análisis, de —0,526°, para la leche pura.

Para el *índice de refracción* no puede fijarse ninguna cifra común de referencia, ya que la de 1,3406 que aceptamos para la leche pura en nuestros análisis, es sólo válida para el método utilizado.

Por lo tanto, para la determinación cuantitativa de la adición fraudulenta de agua a la leche, el *punto de congelación* es la prueba de mayor valor.

Deseo dar las gracias por la valiosa ayuda que me prestaron en los análisis realizados en el presente trabajo, a los Srtas. Angeles Torrent y M.ª Pilar Campo Esteban, alumnas de Bromatología.

Trabajo efectuado en la sección de Química Bromatológica del Instituto Español de Fisiología y Bioquímica, y presentado al Segundo Congreso de los Institutos de Física y Química del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Mayo 1948.

BIBLIOGRAFIA

(1) W. M. Clunie Harvey y Harry Hill: Milk produccion and control, 1946.

(2) Drese: *Arch. exper. Pathol. Pharm.* **92**, 303, 1892.

(3) Beckman y Jordis: *Forsch. u. Lebens.* **2**, 367, 1895.

(4) J. Hortvet: *Ind. Eng. Chem.* **13**, 198, 1921.

(5) Monier y Williams: *Analyst.* **58**, 254, 1933.

(6) Society of Public Analysts. *The Analyst,* **58**, 318, 1933.

(7) Elsdon y Stubbs: *The Analyst.* **59**, 592, 1934.

(8) Elsdon y Stubbs: *The Analyst.* **60**, 151, 1935.

(9) Richmodn: *Analyst.* **59**, 585, 1934.

(10) Baile y Speckman: *Analyst.* **54**, 217, 1929.

(11) Tochter y Evans: *Analyst.* **61**, 666, 1936.

(12) Lenis y Lenster: *Analyst.* **62**, 44, 1937.

(13) Pawletta, Wentzky y Petersheyde: *Z. Unters. Lebens.* **68**, 359, 1934.

(14) Oestermann: *Pharm. Zent.* **76**, 300, 1935.

(15) WALTER: *B. C. A.* **9**, 168B, 1934.

(16) STEINRUCK: *B. C. A.* **6**, 315B, 1931.

(17) P. L. TEMPLE: *Analyst.* **62**, 709, 1937.

(18) LEACH y LYTHAE: *J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 1.116, 1904.

(19) ELDSON y STUBBS: Report of the Worlr's Dairy Congress, p. 740, 1928.

(20) S. BORRELL (en prensa).

(21) ASCHAFFEGBURG y VEINOGLU: *J. Dairy Res.* **13**, 3, 267, 1944.

(22) ASCHAFFENBURG y TEMPLE: *J. D. Res.* **12**, 3, 315, 1941.

(23) ROWLAND y ASCHAFFENBURG: *Analyst.* **68**, 811, 808, 1943.

(24) ROWLADN y ZENI-EL-DINE: *J. D. Res.* **9**, 2, 1938.

(25) ROWLAND: *Dairy Industries.* Sep., 1940.

(26) J. G. DAVIS: *The Milk Trade Gazette,* 1940.

LA REPERCUSION DE LA FISICA ATOMICA EN LA INVESTIGACION QUIMICA, *por* A. G. Maddock Ph. D. D. I. C., Director de investigación Radioquímica de la Universidad de Cambridge (*).

Para contemplar el presente florecimiento de la Radioquímica en su adecuada perspectiva, se debe recordar el desarrollo histórico de la radiactividad y examinar sus cambiantes relaciones con la investigación química. Las ciencias de la Radioquímica y Física nuclear puede decirse que comenzaron con el descubrimiento de la radiactividad por el químico francés H. Becquerel en 1896. Este descubrimiento no debe ser considerado como un comienzo brusco de una nueva era, sino más bien como el surgimiento de una nueva fase en los descubrimientos íntimamente asociados de los Rayos X por W. K. Roentgen en 1895, y del electrón por P. Lenard y J. J. Thompson, durante el período 1895-1900.

1. EL PERIODO CLASICO

Durante la primera década de investigaciones en radiactividad los químicos comenzaron a estudiar «Radioquímica pura» (así llamada para distinguirla de la «Radioquímica aplicada» o aplicaciones como trazadores). Consideraron en los elementos conocidos las propiedades radiactivas y examinaban el comportamiento químico de los materiales radiactivos que aislaban. En 1896, M. Curie y G. C. Schmidt, independientemente, anunciaron que el torio era radiactivo. Poco después, los Curie encontraron que los minerales de uranio contenían trazas de dos elementos extremadamente radiactivos, que llamaron polonio y radio. El último lo pudieron aislar en cantidades macroscópicas, dejando fundado así el primero, y por muchos años el único, proceso industrial radiactivo. El descubrimiento del actinio por A. Debierne, e independientemente por F. Geisel, sucedió en el año siguiente. Estos estudios comprendían materiales de vida media tan corta, que en los experimentos sólo se usaron cantidades sub-microscópicas de los elementos activos. Las investigaciones de los Curie sobre el polonio marcaron el comienzo

(*) Traducción por J. Llopis.

del estudio de substancias a muy bajas concentraciones, rama de la Radioquímica todavía próspera y provechosa. Estos experimentos comprendían una investigación del comportamiento de los portadores y de la naturaleza de la coprecipitación. Este fué un período de acumulación de datos experimentales y la Radioquímica práctica consistía preferentemente en recetas para la separación de los diversos elementos radiactivos.

Los físicos, dirigidos por J. J. Thompson y E. Rutherford, se consagraron primeramente al estudio de las tres radiaciones emitidas por las substancias radiactivas, los rayos α, β y γ. Hasta 1903 la naturaleza íntima de las transformaciones radiactivas estaba en duda, aunque los Curie habían sugerido que la energía de las radiaciones pudiera tener su origen en los átomos mismos. Pero en aquel año, E. Rutherford y F. Soddy dieron su teoría de la desintegración atómica y el primer jalón en el esclarecimiento de la desintegración radiactiva fué superado.

La siguiente década contempló una intensa actividad por parte de los radioquímicos. La investigación química continuaba para revelar nuevas actividades y se obtuvieron algunas mezclas que aparecían radiactivamente heterogéneas, pero químicamente homogéneas. La técnica de las separaciones con portadores se desarrolló rápidamente y con su uso se determinaron las relaciones genéticas y el comportamiento químico de las diversas actividades. El radio, extraído por los Curie en cantidades macroscópicas, hizo posible la comparación del comportamiento de un elemento en cantidades sub-microscópicas con su comportamiento macroquímico. Los datos sobre co-precipitación y adsorción, que iban a conducir a las reglas de Fajans y a las leyes de Hahn de la Radioquímica, comenzaban a ser acumulados.

Sin embargo, el estudio más importante de esta década fué el completar la teoría de la desintegración radiactiva por E. Rutherford y F. Soddy, A. S. Russell y K. Fajans.

W. Ramsay y F. Soddy habían demostrado que se producía helio por la desintegración de los materiales α-radiactivos. E. Rutherford y T. Royds comprobaron que las partículas α eran núcleos de helio cargados positivamente y dedujeron que la desintegración α correspondía a la emisión de un núcleo de helio por el átomo que se desintegra. F. Geisel y H. Becquerel habían demostrado que la desintegración β correspondía a la emisión de electrones. Toda esta información fué coordinada con los datos químicos por F. Soddy,

A. S. Russell y K. Fajans en la ley de los desplazamientos radiactivos. Esta ley permitía predecir la identidad química de los elementos producidos por una transformación radiactiva y determinaba la relación de parentesco de los elementos en la clasificación periódica.

Al intentar disponer los elementos radiactivos en los vacios existentes en la clasificación periódica, haciendo uso de esta ley, F. Soddy encontró que muchos de los espacios debían ser ocupados simultáneamente por átomos de propiedades radiactivas muy distintas. Se encontró qué una mezcla de estos cuerpos no podía ser separada por medios químicos. Una observación anterior, que apoyaba estos descubrimientos, era la reducción en la adsorción por varios precipitados, de cantidades indicadoras de radioelementos, producida por la adición de una sal del elemento inactivo cuyas propiedades parecía poseer el radioelemento. En 1913 estos hechos condujeron a F. Soddy a dar la hipótesis de los isótopos.

De esta manera la combinación de los estudios físicos y radioquímicos condujo a la comprensión de las series de desintegración radiactivas y al descubrimiento de los isótopos. Durante este período el problema del comportamiento de la materia a diluciones extremadamente grandes, especialmente con respecto al uso de portadores no isotópicos, fué reconocido y examinado. La iniciativa pasó ahora a los físicos, y aunque los radioquímicos estaban seriamente ocupados en la terminación de los detalles de las tres series radiactivas naturales, las investigaciones más originales se verificaban por los físicos, dirigidos por J. J. Thompson, E. Rutherford y H. G. J. Moseley. Estas investigaciones, consideradas junto con los ya extensos datos espectroscópicos, condujeron a la teoría del átomo de Bohr.

2. EL ORIGEN DE LAS INVESTIGACIONES SOBRE TRAZADORES

La terminología de este asunto experimenta en ese momento una rápida alteración, y es conveniente definir algunos de los términos antes de su uso. En esta conferencia el nombre moderno de investigaciones con «trazadores» se usa para todas las aplicaciones, incluyendo aquellas que antes se describían con el nombre de indicadores radiactivos. Es importante distinguir dos tipos esencialmente distintos de investigaciones con trazadores, uno en que los átomos radiactivos poseen isótopos estables o de larga vida disponibles en

cantidades macroscópicas y el otro en el que se excluye el uso de portadores isotópicos. En el mismo año que F. Soddy postulaba la existencia de isótopos, F. A. Paneth y G. Hevesy realizaban el primero de los experimentos con trazadores y fundaban la Radioquímica aplicada. En este experimento, realizado cuando la naturaleza de la isotopía era escasamente comprendida, F. A. Paneth y G. Hevesy midieron la solubilidad del cromato de plomo haciendo uso de la radiactividad del isótopo del plomo *RaD*, para facilitar la determinación de esta baja concentración de iones plomo. Se observará que en esta aplicación se hacía uso simplemente de la alta sensibilidad de los instrumentos para la detección y determinación de la radiactividad y la consiguiente facilidad de estudio de substancias radiactivas a gran dilución.

La primera aplicación que hizo uso de la actividad como medio de distinguir dos grupos de átomos del mismo elemento fué planteada por F. A. Paneth durante el año siguiente. Consistió en la determinación del área de la superficie del sulfato de plomo utilizando el isótopo del plomo *ThB* como trazador. Pero los experimentos no fueron llevados a cabo hasta después de la primera Guerra Mundial, en cuyo tiempo G. Hevesy había usado trazadores radiactivos para medir el coeficiente de auto-difusión. F. A. Paneth y sus colaboradores continuaron estos experimentos con una serie de otras aplicaciones a la Química física e inorgánica. En el último dominio hicieron uso de los isótopos radiactivos para demostrar la existencia de hidruros volátiles de plomo, estaño y polonio.

Una década más tarde, G. Hevesy realizó el primer experimento biológico utilizando trazadores (1923) empleando *ThB* para estudiar la distribución de plomo en una planta. Examinó otros pocos problemas similares, incluyendo la distribución del bismuto inyectado por vía intramuscular en un cerdo de Guinea, utilizando *RaE*; sin embargo, este campo no estaba todavía maduro para desenvolverse, porque era demasiado restringido en la elección de elementos, hasta después del descubrimiento de la radiactividad artificial.

3. LOS PROBLEMAS DE LA RADIOQUIMICA CLASICA

El período entre el descubrimiento de las transmutaciones nucleares artificiales por E. Rutherford (1919) y el descubrimiento de la radiactividad artificial en 1934 estuvo principalmente consagrado a la interpretación y extensión de los métodos experimentales pre-

viamente establecidos, aunque un nuevo elemento radiactivo de larga vida, el protoactinio, fué descubierto e investigado. El fenómeno de radiocoloides, descubierto por F. A. Paneth en 1913, fué examinado detalladamente por C. Chamie y O. Hahn, cuando el ultimo comenzaba a desempeñar un papel directivo en la Radioquímica alemana. Había sido demostrado por F. A. Paneth que sales de algunos elementos radiactivos parecían producir disoluciones coloidales en condiciones en que el producto de solubilidad, generalmente conocido a partir de datos electroquímicos, hacía suponer la formación de una disolución verdadera. O. Hahn examinó la posibilidad de que el fenómeno fuera debido a la adsorción del ión radiactivo sobre trazas de polvo e impurezas sólidas fortuitamente presentes en la disolución. Aunque O. Hahn concluía que tal era ciertamente el caso, sus resultados no eran convincentes, y una explicación universalmente aceptada no se ha conseguido.

F. A. Paneth, K. Fajans y O. Hahn intentaron dilucidar las leyes que regían la incorporación de concentraciones de trazadores de iones radiactivos en precipitados de elementos inactivos no isotópicos. Cada uno anunció leyes cualitativas. Las leyes de precipitación y adsorción de O. Hahn dan criterio para diferenciar entre la verdadera co-precipitación o incorporación isomorfa, por una parte, y procesos de adsorción por otra. Esta distinción es especialmente importante si deseamos deducir las propiedades químicas de un elemento, que se dispone solamente en concentraciones de trazador, a partir de su comportamiento sobre portadores, puesto que únicamente en el caso de incorporación isomórfica es cuando podemos esperar semejanza química entre el elemento trazador y su portador. No obstante, se encontraron numerosas excepciones e irregularidades a estas reglas y ningún tratamiento cuantitativo resultó factible.

La aplicación de trazadores continuó extendiéndose lentamente, pero la mayoría se apoyaban en la sensibilidad de los métodos de detección y determinación de radiactividad más bien que en sus propiedades peculiares de distinción entre dos grupos de átomos químicamente idénticos. Un nuevo avance, capaz de una amplia aplicación en el dominio de la estructura de los sólidos y formación de precipitados, fué el método de emanación de O. Hahn. Demostró que la inclusión en un sólido o precipitado, de rádio u otro elemento radiactivo que diera origen a un isótopo de radón, per-

mitía medir la permeabilidad del sólido para este gas. Sólo un estudio cuantitativo limitado de este método tuvo lugar.

4. RADIACTIVIDAD ARTIFICIAL

El descubrimiento de la Radiactividad artificial por los Joliot-Curie en 1934 junto con el descubrimiento de los efectos de la irradiación de los elementos con neutrones lentos por E. Fermi y la proeza técnica de la construcción del ciclotrón por E. O. Lawrence, condujo a un súbito aceleramiento en la expansión de las aplicaciones de los trazadores. Una considerable proporción de los esfuerzos de los radioquímicos puros se consagró a la localización isotópica, es decir, a la determinación de las masas y números atómicos asociados con una observada actividad. Estas investigaciones condujeron a la tan esperada confirmación de la existencia de isómeros nucleares. Un problema especialmente interesante se presentó en la identificación de los productos de la irradiación con neutrones del uranio y torio. Fué investigada por O. Hahn con la colaboración de F. Strassmann, L. Meitner y otros.

La primera aplicación biológica de los nuevos isótopos artificialmente radiactivos fué de nuevo verificada por G. Hevesy, quien estudió el metabolismo del fósforo en ratas, utilizando radiofósforo P^{32}. Aproximadamente el 80 % de las dos o tres mil publicaciones, que sobre experimentos con trazadores han sido publicadas posteriormente, se refieren a investigaciones biológicas.

En el dominio de la Química pura los nuevos isótopos atrajeron la atención como medios para investigar los mecanismos de reacción, especialmente de reacciones de canje entre compuestos distintos del mismo elemento. El método fué primeramente aplicado al estudio del canje de átomos de bromo entre bromo líquido y disoluciones de bromuro sódico por A. V. Grosse en 1935. Algunos de los procedimientos con trazadores; entre la creciente variedad de ellos, serán discutidos en la tercera conferencia. Un fenómeno relativamente nuevo fué encontrado por L. Szilard y T. A. Chalmers en 1935 cuando descubrieron la posibilidad de separación química de isótopos, y ciertamente de isómeros nucleares, por medio de los efectos químicos resultantes de los retrocesos radiactivos. Algún conocimiento previo de tales efectos había sido obtenido por R. W. Lawson en 1924, cuando demostró que la curiosa pseudovolatilidad del polonio y sus compuestos podía asignarse a fenó-

meno de retroceso. Aunque se ha realizado mucho progreso en el estudio de tales reacciones y se han publicado aproximadamente 80 publicaciones, sería imprudente sugerir que el asunto está casi agotado.

El general ímpetu de investigaciones nucleares y la creciente disponibilidad de isótopos radiactivos estimulaba una reexaminación de los problemas clásicos, y uno de los isótopos de uno de los elementos que no aparecían, el de número atómico 87, fué aislado como un producto de la desintegración α del actinio. Se llamó Actinio K, pero el elemento ha sido designado, después, por Francio. Isótopos activos de los otros elementos que no se encontraban, elementos de números atómico 43, 61 y 85, se prepararon y su Química comenzó. Durante este período O. Hahn y sus colaboradores fueron erigiendo un edificio complicado, la Química de los transuránidos, que pronto se vino al suelo con el conocimiento de la naturaleza real de la acción de los neutrones sobre el torio y el uranio.

5. EL REACTOR NUCLEAR Y LA EXPANSION POSTERIOR DE LA RADIOQUIMICA

El descubrimiento de la fisión aceleró la expansión de la Radioquímica y se inició la investigación de muchos problemas nuevos antes que las circunstancias internacionales llevaran muchas de estas investigaciones a conductos secretos. La caracterización extremadamente complicada, las relaciones genéticas y la asignación isotópica de los productos activos de la fisión comenzaron y se inició el estudio cuantitativo de su distribución. La Radioquímica de los elementos más pesados adquirió una especial importancia y se investigó ampliamente.

En el campo de la Radioquímica aplicada el desarrollo más importante fué, indudablemente, la introducción de los isótopos radiactivos en la práctica clínica. Los usos terapéuticos del radio-iodo y radio-fósforo fueron introducidos casi simultáneamente, alrededor de 1940. J. G. Hamilton y J. H. Lawrence y S. Hertz y A. Roberts publicaron, en 1942, el uso terapéutico clínico del radio-iodo en caso de hipertiroidismo, utilizando el isótopo I^{131} de 8,0 días. J. H. Lawrence y S. Warren descubrieron el tratamiento de la policitemia vera y de la leucemia crónica por el radio-fósforo P^{32} en 1940. Estas últimas investigaciones constituyeron el primer uso

terapéutico clínico de radio-isótopos artificiales. No menos importante fué el estudio de métodos clínicos de diagnosis utilizando isótopos radiactivos. Estos métodos se están multiplicando rápidamente; muchas posibilidades se revelaron por las primeras investigaciones patológicas, pero sólo lentamente entran en la práctica general. Las primeras aplicaciones pueden tomarse de los experimentos con trazadores realizados por I. L. Chaikoff, J. G. Hamilton y J. H. Lawrence al establecer procedimientos terapéuticos con radio-iodo, pero quizás son más interesantes las últimas aplicaciones de radio-sodio por B. C. Smith y E. H. Quimby a la diagnosis de estados patológicos en enfermedades vasculares periféricas y de radio-fósforo para la diagnosis *in situ* de tumroës en el pecho por B. V. A. Low-Beer y colaboradores.

Otra técnica muy antigua, que puede decirse había sido inventada por H. Becquerel, la autorradiografía, fué reintroducida por J. H. Hamiltn en 1940. Ciertamente, había sido aplicada por A. Lacassagte y J. Lattes para el estudio de la distribución de polonio en conejos en 1924, pero todavía encuentra ahora aplicación en diagnosis clínica.

Pero el desarrollo más extenso, aunque yo no creo el más original, en Radioquímica, tuvo lugar tras la cortina de secreto del proyecto de Manhattan.

La construcción eficaz de un reactor en cadena divergente de neutrones lentos, que produce un isótopo fisionable de un nuevo elemento-plutonio, junto con millones de curies de productos de fisión como subproductos, introdujo un amplio campo de problemas técnicos. La solución eficaz de estos problemas condujo a encontrar el tercero y mayor proceso radioquímico industrial.

La separación de meso-torio, muy estudiado durante la primera guerra mundial, puede considerarse el segundo proceso.

Las necesidades del proyecto de Manhattan ocasionaron el descubrimiento de cuatro nuevos elementos de números atómicos 61, 94, 95 y 96 y condujeron a la investigación detallada de otros cuatro de números atómicos 43, 85, 87 y 93. La serie $4n+1$ de elementos radiactivos, que no se conocía y que desde largo tiempo se creía existir, fué sintetizada y la cadena de desintegración investigada. Algunos cientos de especies atómicas nuevas se descubrieron y caracterizaron y se estudió la tecnología de la preparación de varios isótopos radiactivos útiles, mediante el reactor nuclear.

Así, la disponibilidad de isótopos radiactivos se incrementó en

un millón de veces, la técnica del manejo de tales materiales se perfeccionó un centenar de veces y se preveyeron innumerables posibilidades para las investigaciones con trazadores.

6. ESTADO PRESENTE DE LA RADIOQUIMICA

La conclusión más evidente a deducir de esta breve reseña es que pocos de los problemas mayores de la Radioquímica han sido ya resueltos y que los recientes avances han facilitado su solución más bien que procurado la contestación completa. La Química de nueve de los noventa y seis elementos, disponibles únicamente como isótopos radiactivos (de números atómicos 43, 61, 85, 87, 89, 91, 93, 95 y 96), es todavía muy incompleta. De las aplicaciones de los cientos de isótopos radiactivos ya disponibles, muchísimas más son las propuestas, que las que han recibido experimental escrutinio y desarrollo. Finalmente, he omitido de esta reseña el campo de la Química de radiación, o acción química de rayos radiactivos; esta ciencia hermana de la foto-química se desenvolvía lentamente antes de la construcción del reactor nuclear debido a los grandes manantiales requeridos para la investigación eficaz. En la actualidad se expande rápidamente y es especialmente importante en sus relaciones biológicas.

Por tanto, se puede confiar que la próxima década verá una notable expansión de investigaciones radioquímicas, especialmente en el dominio de las aplicaciones biológicas.

99. OXIDACION ANODICA DE SULFOCIANUROS. I, *por* A. Ríos y S. Terol.

SUMMARY

Little is known about the mechanism associated to the rising of the electrochemical yielding of persulphates by the addition of small quantities of thiocyanides. This is due, on one hand, to the industrial character which the study of additions has always had, and on the other, to the scarcity of data relative to the anodic oxidation of thiocyanides as only electrolyte.

In this paper we begin a series of works about the peculiar electrolytic behaviour of these salts when employing a platinum anode. Choosing of the time-potential technique is justified and, besides, new auxiliary working methods allowing for the setting of the critical potentials and the predicting of the polarization type which is to evolve are presentend. The experimental results seem to agree with the isolating layer theory.

Sabido es que en la obtención electroquímica de persulfatos se eleva el rendimiento con la adición de pequeñas cantidades de determinadas sales. Entre éstas destaca la notable influencia de los sulfocianuros.

Muchos son los autores que, basándose en el comportamiento específico de las adiciones—electrolizadas sin mezcla—han intentado explicar la elevación de aquel rendimiento. Pero si, ciertamente, se posee extensa información sobre la electroquímica de cloruros, fluoruros, cloratos, etc., para inquirir en cada caso una posible justificación de la influencia, no se dispone de suficientes antecedentes relativos a la electrólisis de sulfocianuros que faciliten comprender el mecanismo de una acción anódica más pronunciada que la de otras adiciones.

Tan parca es la bibliografía a tal respecto que sólo se limita a registrar algunas patentes de fabricación de persulfatos con empleo de sulfocianuros, que si evidencian un hecho sorprendente dejan sin interpretar el fenómeno. Y es que el estudio de las adiciones que favorecen el rendimiento, sólo ha tenido finalidad industrial, orillándose toda investigación que permita esbozar un esquema teórico.

Al electrolizar sulfocianuros, sin mezclas, nos refiere el Gmelin Kraut's (1) que tiene lugar la descomposición del electrólito en S,

(1) *Gmelin Kraut's*. I, 3, 799 y 1.785.

$SO_2.SO_3$ y CNH, mientras que con soluciones concentradas se observa, además, un producto amarillo análogo al obtenido cuando se trata de sulfocianuro potásico con cloro. Pero las citas relativas a los trabajos originales ascienden a fechas tan remotas (2) que ni la técnica moderna puede compadecerse con los métodos de entonces ni la electroquímica actual puede aceptar, sin revisión, tales conclusiones.

En este trabajo nos proponemos estudiar las propiedades de la pasivación anódica del platino en disoluciones de sulfocianuros utilizando las gráficas «tiempo-potencial» (a intensidad constante) y «densidad de corriente-potencial».

A. POLARIZACION CON INTENSIDADES CONSTANTES

Por considerar en nuestro estudio la región de pasivado como la de más interés, justificamos la elección de la técnica «tiempo-potencial» al comprobar que las curvas «intensidad de corriente-potencial», como sistema de trabajo que dé una representación fiel del proceso, no dejan de ser un tanto artificiales. Es evidente que si la curva *d*-V comprende regiones en donde el tiempo deja sentir su influencia sobre el potencial, se falsean los resultados.

Indudablemente, en todo fenómeno de polarización intervienen, por lo menos, cuatro variables medibles de cuyos valores e interdependencia es de esperar una idea descriptiva de los hechos: tiempo, potencial electródico, densidad de corriente y concentración del electrólito.

La falta de un sistema representativo de cuatro variables, nos obliga a relacionar a aquéllas por parejas o bien a llevar al plano la representación geométrica de una superficie (tres variables). Sea cual fuere el sistema adoptado, la variable «tiempo» (independiente de nuestra voluntad) figurará siempre, a menos que se estudien procesos con densidades de corriente y concentraciones tales que el tiempo no influya sensiblemente; claro que este caso ofrecería poco interés por no implicar pasividad anódica y el fenómeno de pasivado sabemos que va, fatalmente, ligado al tiempo. Tampoco debe omitirse en cualquier representación la variable V, por cuanto su medida nos da una indicación del estado del electrodo. Si sobre un tercer eje normal a los anteriores (*t*-V) en el origen, tomamos las densidades de corriente, se obtiene—a concentración constante—

(2) SCHLANDENHAUFFEN.—*J. Pharm.* 44, 100 (1876). *J. B.* 306 (1863).

una superficie. Y del estudio comparativo de las distintas superficies, a concentración variable, se podrá pasar a juicios definidos que contribuyan a la interpretación del fenómeno que se estudia.

En general, el fenómeno de transición acontece para cualquier intensidad, si bien con intensidades elevadas los cambios son tan rápidos que sólo es observable el estado final de la curva, mientras que con bajas densidades de corriente, el fenómeno transcurre con lentitud, y de ser muy bajas aquéllas se tarda mucho en ver el salto o no se ve jamás.

La intensidad de corriente para el trazado de una curva t-V, conteniendo un salto definido, no es difícil de hallar. Categóricamente se puede afirmar que si una electrólisis da una curva d-V con rodilla, también permitirá obtener una curva t-V con similar transición. Por tanto, el trazado de una curva d-V nos indicará aquella intensidad más indicada para realizar una experiencia t-V, o bien la exploración directa, con el potenciómetro, mientras se va aumentando gradualmente la corriente, nos llevará a valores de ésta para los cuales V varía con t.

EXPERIENCIAS

La disposición de laboratorio ya ha sido descrita en una comunicación reciente (3). En las experiencias t-V de que dan cuenta las gráficas 1, 2 y 3, cada curva corresponde a una serie de lecturas de potenciales en milivoltios tomadas a intervalos de tres minutos. Al objeto de localizar en dichas curvas el punto de inflexión de la primera rama (entrada al pasivado) nos valemos de las gráficas adjuntas, en las que se toman como ordenadas las cotangentes $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ y como abscisas los potenciales medios V_m de cada intervalo, de suerte que los mínimos dan aproximadamente el potencial crítico a que se inicia el pasivado. Otro tanto podría adoptarse con los máximos (potencial a que finaliza el salto), si bien tal determinación gráfica tiene menos validez ya que cae en una región en la que la variación del potencial con el tiempo aun es rápida y, por lo tanto, la fijación del punto dependerá mucho del momento en que se hagan las lecturas, así como del número de éstas.

Gráficas 1. Electrólito: SCNK 0,5 M. Superficie electrodo: 0,157 cm².

(3) Ríus y Terol.—Estos Anales, 44 B, 891 (1948).

Las gráficas $\frac{\Delta V}{\Delta t} - V_m$, trazadas con los datos de las curvas -V, nos permiten fijar como potencial de entrada al pasivado, el alor de 750 mV común a las cuatro curvas. El potencial que da omienzo a la segunda rama puede fijarse en 1.300 mV, a pesar e que las gráficas de derivadas y por razones advertidas, lo desiendan a 1.200 mV.

Tomando sobre la ordenada de las curvas *t*-V la distancia enre los dos potenciales fijados obtenemos para cada curva un interalo (Δs) o tiempo de pasivación que disminuye cuando la intensiad aumenta.

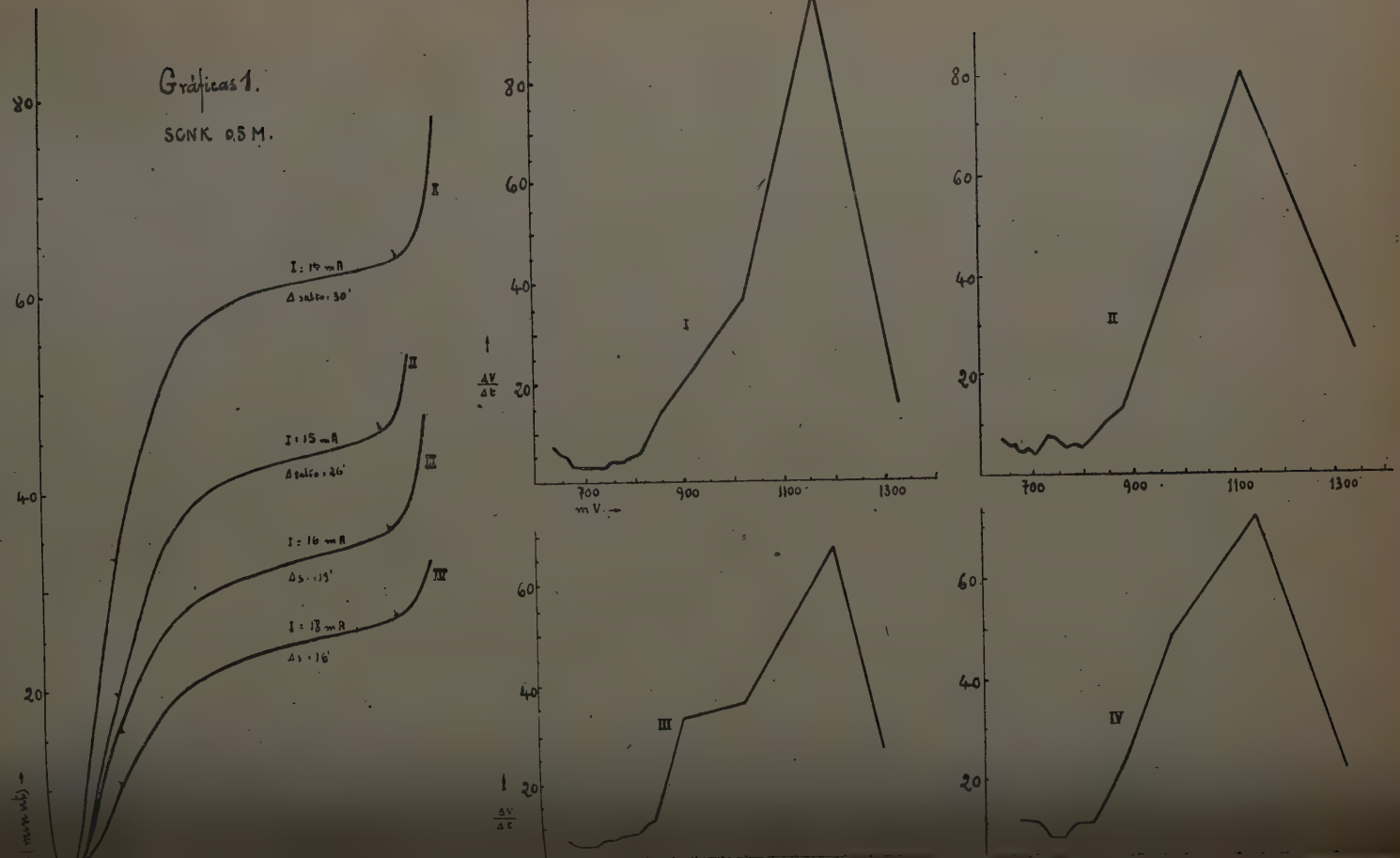
Gráficas 2. Electrólito: SCNK 0,1 M. Superficie electrodo: ,157 cm².

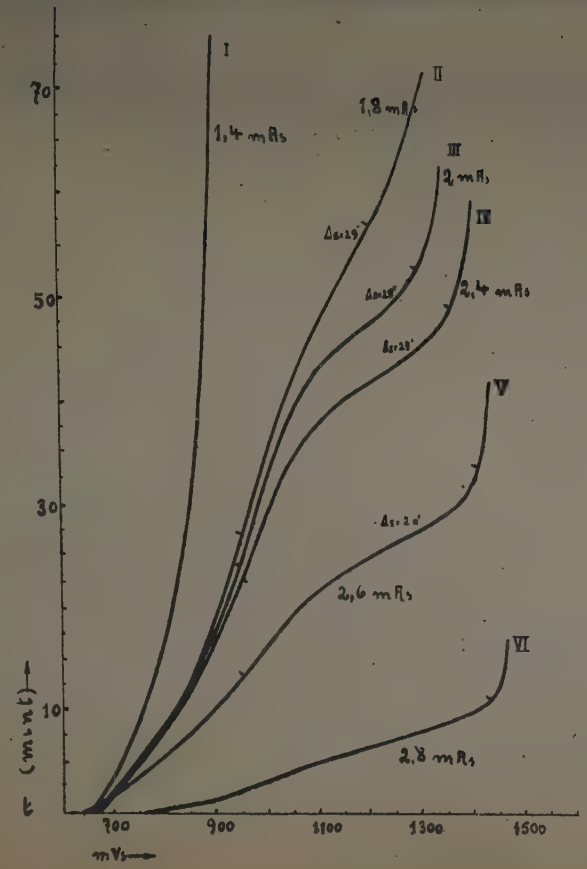
La curva I se obtuvo con una intensidad todavía demasiado baja ara alcanzar el salto en el espacio de una hora. La curva VI queda gualmente excluída, ya que se inicia muy tendida por la alta denidad a que se opera, lo que obliga al pasivado prematuramente. En as restantes curvas, y mediante las gráficas auxiliares de derivadas, uede fijarse como potencial de entrada al salto 950 mV valor proximadamente común a todas ellas. No resulta lo mismo para l potencial de salida, pues la simple observación de las curvas *t*-V a nos muestra potenciales crecientes con la densidad de corriente, esplazamiento que ya habíamos observado en las gráficas I y que quí aparece con más amplitud. Obsérvese, finalmente, que el tramo de pasivación tiene más pendiente en estas experiencias que en as gráficas I, o sea que los desplazamientos de potencial, en esta egión, se han hecho más lentos al diluir, lo que era de esperar iendo más bajas las intensidades de transición.

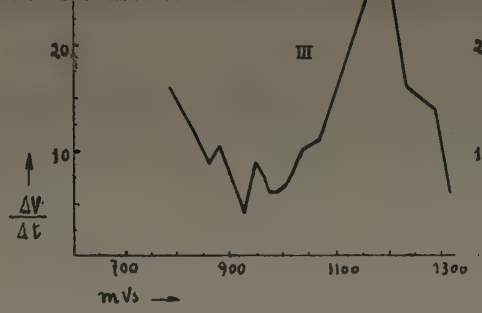
Gráfica III. Electrólito: SCNK 0,9 M. Superficie electrodo: ,157 cm².

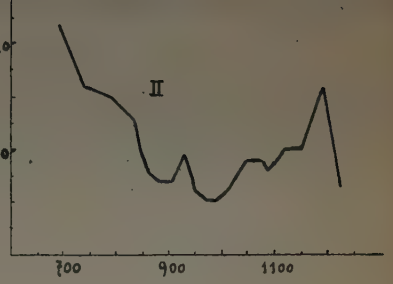
En estas experiencias las lecturas resultan más precisas y las urvas más regulares. El potencial de entrada al salto, según las ráficas auxiliares de derivadas, se pueden fijar, como en las gráicas I, en 750 mV.

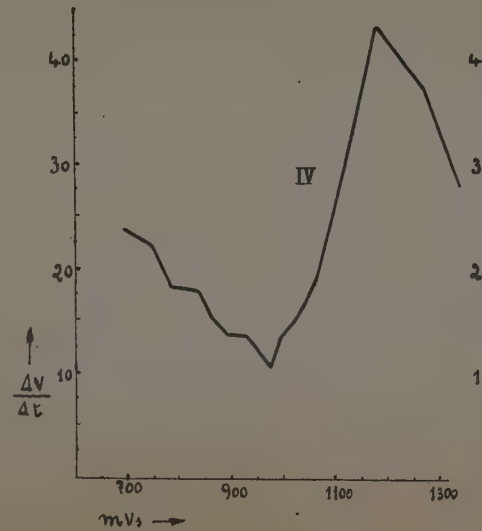
Reproducibilidad y resultados.—El trabajo experimental ha uesto de manifiesto la existencia de una rodilla en las curvas anódicas *t*-V al electrolizar soluciones de SCNK con electrodo de plano liso.

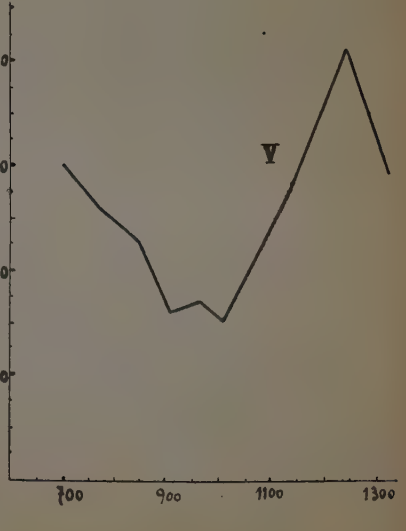

Gráficas 1.
SONK 0.5 M.
I
II
III
IV
I: 14 mA
Δ salto: 30'
I: 15 mA
Δ salto: 26'
I: 16 mA
Δ s: 19'
I: 18 mA
Δ s: 16'
80
60
40
20
ΔV/Δt
700
900
1100
1300
mV


I
II
III
IV
V
VI
1,4 mRs
1,8 mRs
2 mRs
2,4 mRs
2,6 mRs
2,8 mRs
Δs=2s'
Δs=2s'
Δs=2s'
Δs=2s'
70
50
30
10
t (minut)
700
900
1100
1300
1500
mVs

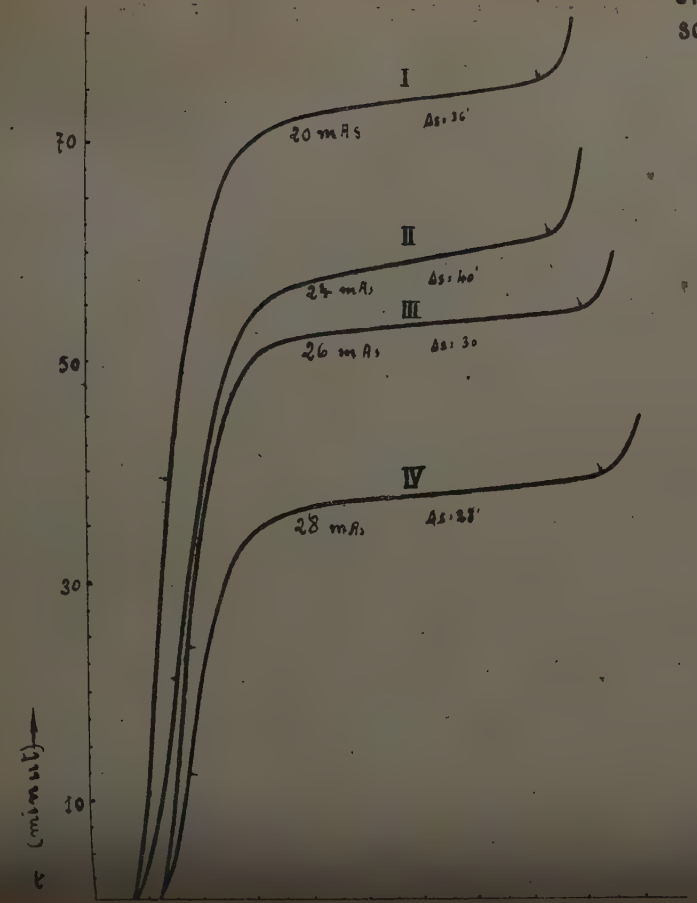

III
20
10
ΔV/Δt
700
900
1100
1300
mVs

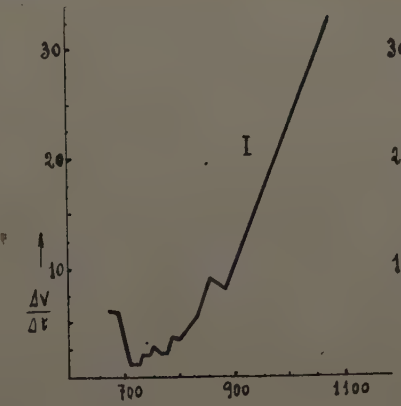

II
20
10
700
900
1100

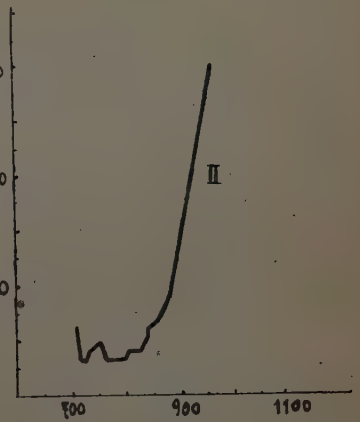

IV
40
30
20
10
ΔV/Δt
700
900
1100
1300
mVs

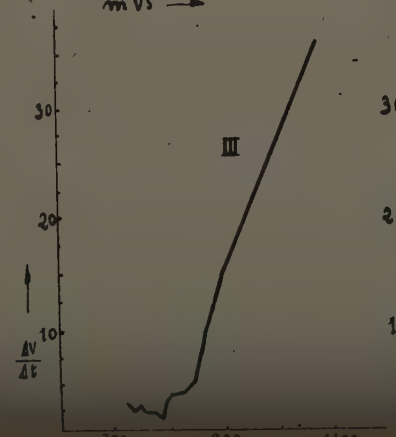

V
40
30
20
10
700
900
1100
1300

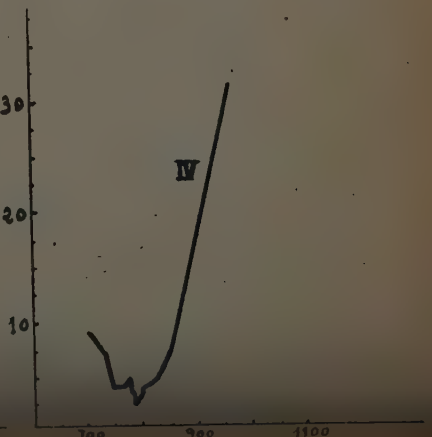
Graficas 3.
SCNK 0,9 M











La técnica utilizada ha permitido localizar, con suficiente aproximación, el punto de inflexión de cada rama y con ello fijar el momento y el potencial a que tiene lugar la iniciación del pasivado. La situación de estos puntos singulares aparece, según la concentración, entre 950 y 750 mV. (Ref. electr. calomel. sat.) para densidades de corriente comprendidas entre 10 y 200 mA/cm^2.

En cada serie de curvas y para una misma concentración, se observa que, en general, la altura del salto decrece cuando la intensidad de corriente aumenta. Pero estas alturas no son fácilmente reproducibles. Algunas veces, y en contra de lo que era dable esperar, obtuvimos curvas por debajo de las correspondientes a intensidades mayores. Esta circunstancia nos indujo a componer una gráfica mediante experiencias repetidas con la intención de ver su reproducibilidad. En este grupo de experiencias se mantuvo constante todo factor controlable: concentración, densidad de corriente, velocidad de electrólito, posición del tubo sonda, etc. De curva a curva se calcinaba el electrodo y al comenzar cada experiencia se procuraba que el potencial de arranque fuera siempre el mismo, pero, con todo, las curvas no coincidían.

Existe, pues, un factor imprevisible cuya influencia queda bien manifiesta con la disparidad de curvas obtenidas al repetir la misma experiencia. No obstante puede afirmarse que *el potencial de entrada al salto, así como el de salida, se repite exactamente en todas las curvas de reproducción.*

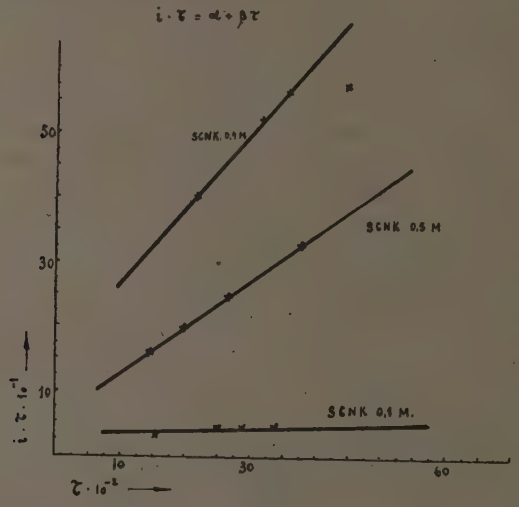
En cuanto a las experiencias realizadas variando la concentración y corriente se podría colegir, de momento, y a la vista de las gráficas 1, 2 y 3, que el potencial a que empieza el salto es independiente de la densidad de corriente, aumentando en forma notable con la dilución.

Sin embargo, teniendo en cuenta que con la dilución se crea un gradiente elevado fuera del electrodo, es lógico suponer que el potencial de entrada al pasivado sea fijo, es decir, independiente de la densidad de corriente y de la concentración. En cuanto al período de pasivación, esto es, el tiempo que transcurre desde que se inicia el salto hasta que se resuelve, es evidente que decrece con el aumento de corriente. Por lo demás, no siendo exactamente reproducibles las curvas *t*-V, es obvio intentar estudiar una dependencia entre concentración y altura del salto, a fin de investigar el grado en que prevalece el proceso de difusión.

Sobre la causa que motiva el salto no es fácil, por el momento,

decidir. Hacen falta más experiencias con nuevos métodos que más adelante describimos. Sin embargo, cabe pensar que si en nuestro caso rigieran preponderantemente las leyes de difusión serían aplicables, con extensión más o menos limitada, las ecuaciones de polarización por concentración. Pero, ni la clásica ecuación de Sand ni las expresiones que Butler y sus colaboradores ensayan, con bastante fortuna, en la reducción de soluciones de azul de metileno y quinona (4) y en la pasivación anódica del oro (5) y, lo que es más decisivo, ni las ecuaciones polarográficas de Heyrowski y Kohltoff se ajustan a nuestras experiencias.

Sólo el criterio de Müller, defensor de la «Bedeckungstheorie»



Gráfica 4

(6), parece acordar con nuestras observaciones. Este autor demuestra que, según exige su teoría, el producto del tiempo necesario para que el electrodo alcance la pasividad (tiempo de transición) por la densidad de corriente, es constante: $i \cdot \tau = k$.

Y si bien algunos investigadores comprueban que esta ley rige igualmente para otros casos en los que la formación de una capa aislante sería inexplicable, en la oxidación de sulfocianuros hemos hallado que tal constancia se cumple con aproximación muy satisfactoria para concentraciones no superiores a 0,1 M (véase gráf. 1).

(4) Butler y Armstrong.—*Proc. Roy. Soc.* 139 A, 406 (1933).
(5) Butler y Armstrong.—*Trans. Farad. Soc.* 34, 806 (1938).
(6) W. J. Müler.—*Z. Elektrochem.* 40, 570 (1934).

Con todo cuanto antecede y teniendo en cuenta que nuestras soluciones adquieren color amarillo, aún con bajas densidades de corriente, si se prolongan suficientemente las experiencias, mientras el ánodo se cubre de una sutil película amarillenta, no parece desatino atribuir nuestro caso a un fenómeno de pasivación típicamente mecánica (polarización de resistencia).

B. POLARIZACIÓN CON INTENSIDADES DECRECIENTES

Curvas de descenso.—Descartada la posibilidad de una polarización por concentración, centramos nuestro problema en la probable formación de una capa dieléctrica constituída por productos de oxidación electrolítica.

Conviene aclarar que aunque los términos «actividad y pasividad» signifiquen, originalmente, capacidad o resistencia al ataque del electrodo frente a los reactivos químicos o a la acción de la corriente anódica, el criterio actual los generaliza para expresar dos estados electródicos entre los que queda limitado un salto de potencial. Así, pues, lo que caracteriza al paso del estado activo al pasivo no es, necesariamente, la cesación del ataque, sino la variación discontinua de potencial, concepto que permite extender los fenómenos de pasividad a metales que, como el platino, sólo son insiblemente atacados en condiciones muy especiales.

Desde Faraday, la pasividad de los metales viene explicándose, con modificaciones más o menos discutidas, como un fenómeno superficial relacionado con la formación de una capa protectora de pequeño espesor. En el caso del platino se aducen modernamente muchas razones para admitir que dicha cubierta consiste en una capa monomolecular de óxidos o de oxígeno fuertemente adsorbido. Pero en el estudio analítico de los productos de transformación electroquímica de sulfocianuros—trabajo del cual daremos cuenta más adelante—hemos visto que la oxidación anódica de esta sustancia conduce cuantitativamente a sulfatos y a un producto amarillo insoluble de composición $S_3C_3N_3H \cdot H_2O$ (ácido hidropseudosulfociánico). En consecuencia, no puede pensarse en óxidos de platino ni en capas de oxígeno adsorbido, ya que éste, de producirse normalmente, se emplea en su totalidad en la cuantitativa oxidación del electrólito. No queda, pues, más opción que suponer al «persulfocianógeno» responsable del pasivado, lo que nos sitúa inmediatamente ante la teoría de la capa aislante de W. J. Müller.

En una larga serie de trabajos («Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung», resumen 6 y 7), Müller y colaboradores han desarrollado la teoría de la capa aislante, según la cual, la pasividad tiene por causa inicial la acumulación en el electrodo de un producto de electrólisis que cristaliza sobre su superficie, toda vez que se alcanza la sobresaturación. Tal circunstancia obliga, si se mantiene constante la intensidad de corriente, a que se eleve el potencial del electrodo hasta una región en la que se desprende oxígeno o tenga lugar un nuevo proceso.

Prescindimos de enumerar las críticas formuladas en los últimos años acerca de la «Bedeckungstheorie», pero si, ciertamente, existen muchos casos en los que la formación de una capa aislante resulta difícil de explicar, no es precisamente el nuestro uno de éstos, ya que la aparición de un depósito anódico, insoluble y mal conductor, es evidente.

A este respecto ofrece interés estudiar el comportamiento del electrodo en su proceso de «despasivación», lo que llevamos a cabo trazando la curva de descenso *d*-V subsiguiente al estado del electrodo polarizado. Esto es, una vez alcanzada la segunda rama, y sin interrumpir la corriente, se desciende por los mismos peldaños de intensidad utilizados en la curva ascendente. La no superposición gráfica de las dos curvas (ascendente y descendente), entraña un proceso de irreversibilidad que, si bien puede obedecer a distintas causas, en nuestro caso es muy probable que se deba simplemente a la envoltura mecánica de aislamiento.

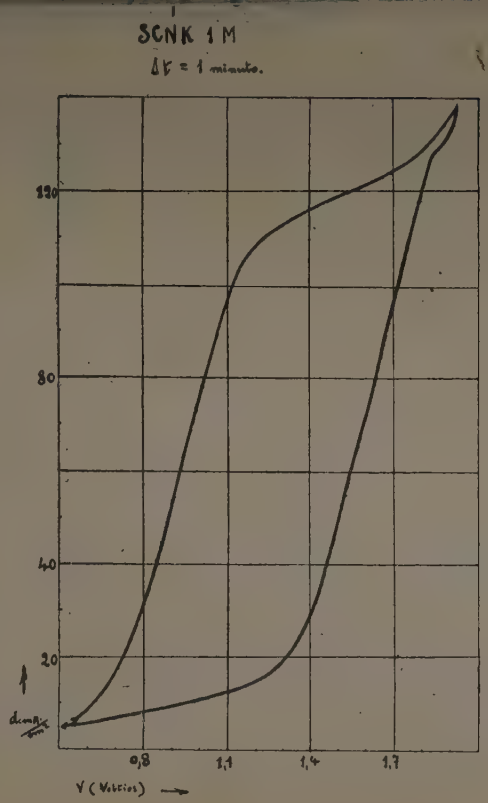
EXPERIENCIAS

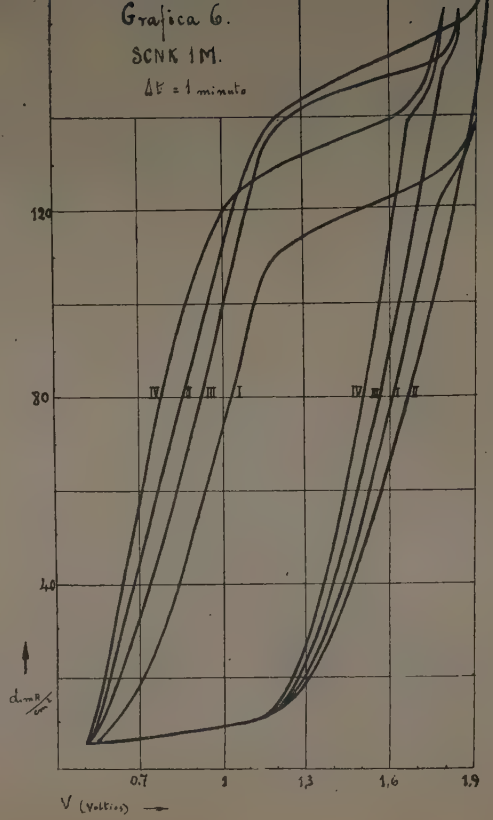
Se realizan experiencias *d*-V para estudiar la reversibilidad del proceso. La técnica utilizada es la del electrólito móvil y los potenciales se refieren al electrodo de calomelanos saturado.

Gráfica 5.—Al concluir el salto se retrocede siguiendo las mismas densidades de corriente escalonadas de polarización, pero en sentido descendente. La gráfica muestra que el camino de retroceso no coincide con el de polarización, y aunque en aquél aparezca otro tramo casi horizontal de magnitud análoga al del pasivado, queda patente la irreversibilidad del proceso.

Gráfica 6.—Cada ciclo enlaza con el que le sigue, en orden de numeración, sin interrumpir la corriente y, por lo tanto, sin lavar ni calentar al rojo el electrodo. La intención era ver si cada ciclo mostraba remanencia de pasivaciones anteriores y, en efecto, la gráfica muestra signos claros a este respecto. Obsérvese, en los tramos verticales, la tendencia a desplazarse hacia la iz-

(7) HEDGES y WARDLAW.—*Ann. Rep.* 129 (1934).


SCNK 1 M
Δt = 1 minuto.
120
80
40
20
0,8
1,1
1,4
1,7
V (Voltios)


Grafica 6.
SCNK 1M.
Δt = 1 minuto
120
80
40
IV III II I
IV III II I
0.7
1
1,3
1,6
1,9
V (Voltios)

quierda. Y, sobre todo, véase la perfecta coincidencia de los cuatro saltos de retroceso (tramo horizontal inferior) materializado en una sola línea con la notable convergencia de los tramos descendentes en una región limitada entre 12 y 14 mA/cm² a la que corresponde, aproximadamente, un potencial de 1.200 mV.

Gráfica 7 (*a*).—En esta serie de experiencias, expresamos la influencia del tiempo sobre el potencial, a intensidad variable, según técnica que supera a las seguidas hasta ahora en las curvas de descenso.

Los cuatro trazados responden a la despasivación del ánodo en disolución 1 M de sulfocianuros. Sólo difieren entre sí en el tiempo previo de polarización. Los trazos paralelos al eje de abscisas significan disminuciones instantáneas de potencial inmediatas al cambio de intensidad. Los demás trazos representan el desplazamiento del potencial con el tiempo para una intensidad mantenida constante y expresada en mA por el número adjunto. El último descenso, o salto definitivo de retroceso, está destacadamente consignado por la intensidad a que tiene lugar (números inscritos en círculos). Las lecturas de potencial se han hecho a intervalos de tres minutos.

Polarizaciones previas:

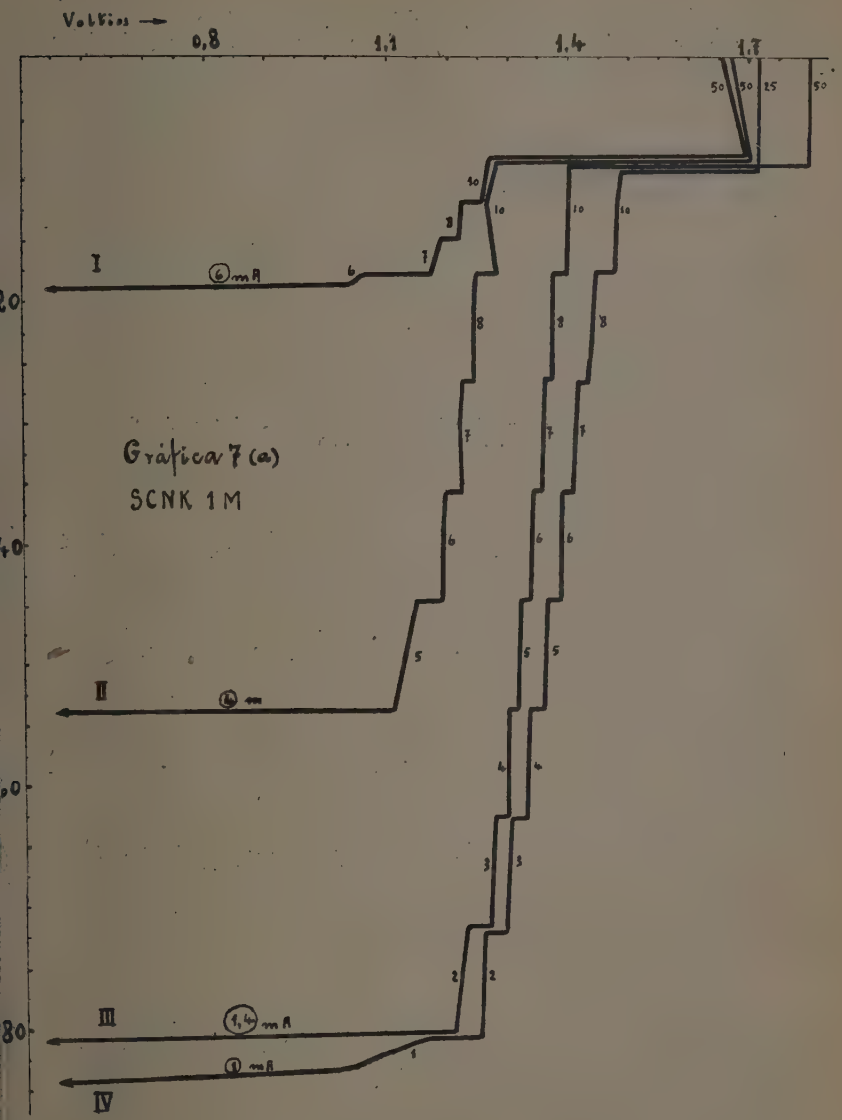
Para la experiencia I, 80 mA durante 1 minuto.
» » » II, » » » » »
» » » III, » » » 40 »
» » » IV, » » » dos horas.

Experiencia I.—El corto tiempo de polarización no permitió alcanzar un potencial estable, razón por la que al empezar el trazado con 50 mA se observa un desplazamiento del potencial hacia la derecha, tendencia significativa de toda polarización incompleta. Pasando a 10 mA y procurando que los tiempos, en los que la intensidad se mantiene constante, sean cortos, anticipamos el retorno a los bajos potenciales, descarga que sucede pronto al llegar a los 6 mA.

Experiencia II.—Para este trazado, se repitieron las mismas condiciones de previa polarización de la experiencia I, e igual que en ésta, el trazado en sus comienzos expresa que el electrodo sigue polarizándose. Pero, si bien los cambios de intensidad decreciente son los mismos que en el caso anterior, los peldaños son más amplios en tiempo, lo que coadyuva en cada uno de ellos a ganar polaridad (obsérvese que en casi todos los tramos verticales tienen en su término cierta desviación hacia la derecha). Esta circunstancia retrasa la descarga final, la cual tiene lugar al fijar la intensidad de 4 mA.

Si, ciertamente, este pasivado obedece a la formación de una capa superficial, y la intensidad crítica de este trazado es inferior al de la experiencia I, es evidente que en los escalones de II, más dilatados en el tiempo que los de I, sirvieron para regenerar o fortalecer la referida capa aún con densidades que, en curvas ascendentes de polarización, quedan muy por debajo de la rodilla.

Experiencia III.—En esta experiencia se pasivó previamente a fondo hasta potencial constante. En el transcurso de los cuarenta minutos de polarización


Voltios →
0,8
1,1
1,4
1,7
I
6 mA
II
4 m
III
1,4 mA
IV
1 mA
Gráfica 7 (a)
SCNK 1 M

la solución se puso amarillenta, cubriéndose el ánodo de una capa o barro de tono amarillo-naranja.

Como nuestro interés preferente está en la región de despasivado, pasamos de 50 a 10 mA, a partir de cuyo valor continuamos el descenso gradual de corriente hasta llegar al salto definitivo, lo que acontece para la intensidad de 1,4 mA.

Obsérvese que en todo este trazado, los tramos verticales, a excepción del que corresponde a la intensidad de 2 mA, se desvían poco, lo que nos dice que el electrodo está polarizado al máximo, ya que el potencial permanece estable con el tiempo. Sólo al llegar a los 3 mA se puede apreciar el comienzo de la desviación hacia la izquierda—tendencia ya más acusada con 2 mA—, intensidad que, muy probablemente, llegaría a la gradual despasivación sin nuevas disminuciones de corriente. Es curioso advertir que para la intensidad de 3 mA, por ejemplo, cuyo potencial en una curva ascendente sería de unos 700 mV, aquí es de 1.270 mV, hecho que sólo puede explicarse por una modificación del mismo electrodo o de su superficie activa.

Experiencia IV.—Esta experiencia se realiza con la intención de ver si una lenta y prolongada polarización, a baja densidad, es capaz de producir un pasivado más estable. Los resultados confirman nuestra suposición, pues fué menester llegar a la intensidad de 1 mA para que irrumpiera el salto a pesar de partir de un potencial de máxima polarización (1.730 mV) más bajo que el alcanzado en la anterior experiencia (1.800 mV). Obsérvese cómo al pasar a la intensidad final de 1 mA aún pudimos medir potenciales intermedios con el tiempo. Al final de la experiencia, por haber polarizado con menos corriente que en III, la solución amarilleó poco, mostrando el ánodo un barniz ocre ligeramente perceptible.

Gráfica 7 (b).—Nos acogemos a la técnica seguida en la experiencia IV de la gráfica anterior (lenta polarización con baja corriente), aplicándola a diferentes concentraciones.

En esta gráfica destaca el hecho de que la polarización anódica se verifica en menos tiempo y con mayor elevación cuando más se diluye. Asimismo, la resistencia al despasivado crece con la dilución.

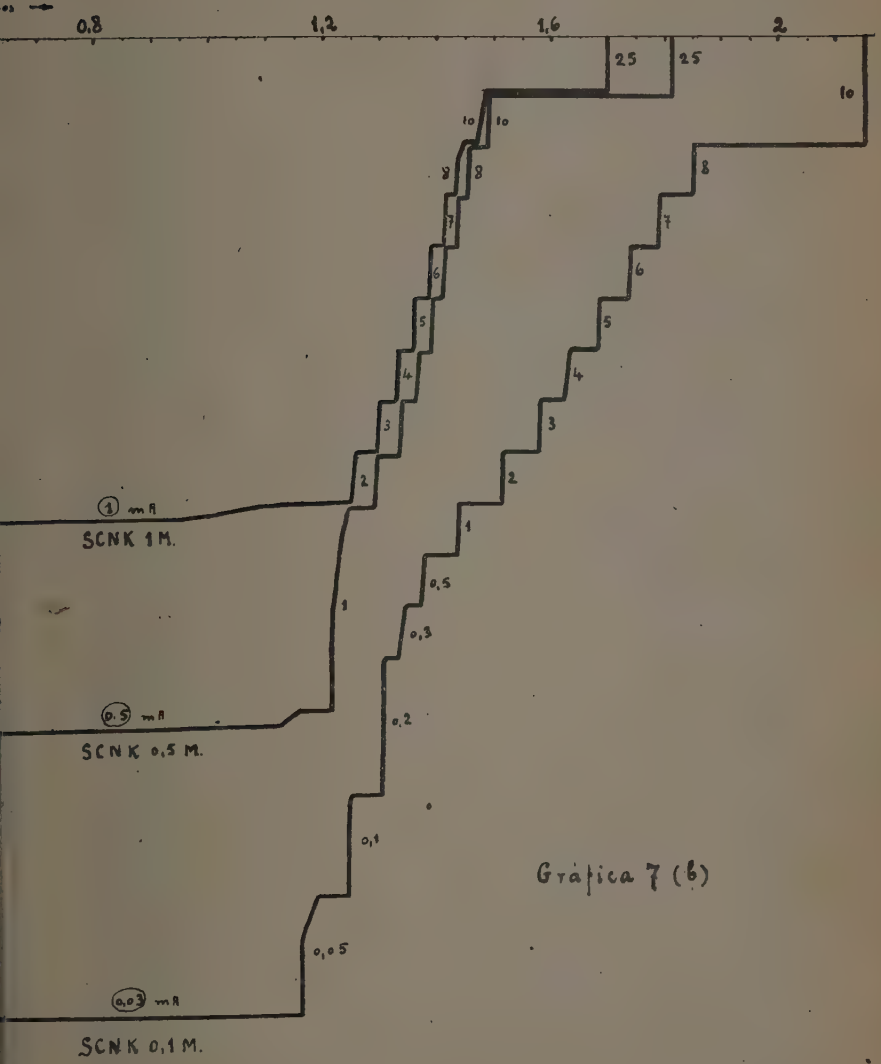
Las condiciones de polarización preliminar fueron:

Para conc. 1 M.: I=25 mA. Duración: 2 horas V estable=1.700 mV

Para conc. 0,5 M.: I=25 mA. Duración: 45 minut. V estable=1.815 mV

Para conc. 0,1 M.: I=10 mA. Duración: 8 minut. V estable=2.170 mV

Los trazados evidencian que al diluir disminuye la intensidad a que tiene lugar el retroceso. Que tales intensidades críticas son bastante definidas, lo demuestra el hecho de mantenerse constante el potencial a intensidades poco mayores. Así, en el trazado correspondiente al electrólito 0,5 M, nos estacionamos con la intensidad de 1 mA al objeto de ver si la iniciada disminución del potencial conducía, con el tiempo, al total despasivado. El mantenimiento de tal intensidad duró 36 minutos sin apreciar progreso, antes bien, el potencial se había estabilizado. Para afinar la determinación de la intensidad crítica en la gráfica 0,1 M operamos de igual modo. Véase cómo al dilatar con


0,8
1,2
1,6
2
25
25
10
10
10
8
8
8
7
7
6
6
5
5
4
4
3
3
2
2
1
1
0,5
0,3
0,2
0,1
0,05
1 mA
SCNK 1 M.
0,5 mA
SCNK 0,5 M.
0,03 mA
SCNK 0,1 M.

Gráfica 7 (b)

el tiempo los peldaños 0,2, 0,1 y 0,05 mAs., acaba siempre el potencial estabilizándose. Con esta última concentración la disolución no se puso amarilla y el ánodo no mostró barniz alguno que fuera visible.

RESULTADOS

Con estas experiencias parece cada vez más admisible la formación de la capa aislante, aunque en la mayoría de los casos sea inapreciable a simple vista. Una mayor evidencia de la misma la tendremos en trabajos posteriores.

En la serie de gráficas descritas, queda comprobado que la intensidad a que se produce el salto de retroceso, viene condicionada por el grado de polarización previa y el régimen de descenso en la escalera era de intensidades. Esta técnica de trabajo nos ha permitido obtener, experimentalmente, el valor de una intensidad crítica, ya que con intensidades menores no se observa efecto alguno de polarización. Y, en efecto, durante más de cuarenta y ocho horas se han electrolizado soluciones con intensidades iguales o poco mayores a las correspondientes intensidades límite sin que se apreciara el menor aumento de potencial, no obstante amarillear la solución. Esta circunstancia tiene explicación, si la substancia insoluble a la que hacemos responsable del pasivado, a más de la posibilidad de formarse lejos del electrodo, precisa cierta intensidad para bloquear la superficie activa del electrodo.

En conclusión, la intensidad crítica de retroceso nos ha dado un índice de resistencia a la despasivación, en el sentido de que cuando más baja queda, más estable es la capa a cuya naturaleza física-química puede atribuirse el grado de polarización.

Por lo demás, el hecho de que una misma concentración resulten más estables las polarizaciones realizadas con menores intensidades, y que al diluir aumente también la resistencia al despasivado, puede explicarse simplemente por el espesor de la capa formada, ya que es razonable suponer, de acuerdo con la teoría de Müller, que aquél varíe inversamente con la corriente. En efecto, tal espesor está determinado por el tamaño de los cristales o micelas que se separan de la solución sobresaturada, partículas de dimensiones tanto mayores cuanto menor sea el grado de sobresaturación, el cual, a su vez, es proporcional a la intensidad de corriente.

Instituto de Química Física «A. de G. Rocasolano».
Instituto de Química Física Pura.

Madrid, octubre de 1948.

100. OXIDACION ANODICA DE SULFOCIANUROS. POLARIZACION EN MEDIO ALCALINO. II, *por* A. RÍUS Y S. TEROL.

SUMMARY

In this paper the caracteristics of platinum anodic polarization when electrolyzing thiocyanides in alkaline solutions are studied following the technique of the «time-potential» curves.

In first place the influence of alkalinity offers two antagonic effects: for KOH 0,1 M concentrations downwards, the potential jump is delayed, whilst for potash 0,2 M concentration upwards, the polarization is anticipated.

Above all a notorious fact should be mentioned: the potential jump becomes more and more imprecise by the gradual addition of KOH until every passivation sign disappears when arriving at thiocyanide and potash equimolecular concentrations. Bearing in min that in such cases the electrolyte does not adquire e yellow colour (quantitative oxidation to sulphates) it is finally shown that the anodic passivation in thiocyanides solutions of Pt should be blamed or is simultaneous to/with the formation of an insoluble layer of dielectric nature.

Continuando el estudio sobre las propiedades de la pasivación anódica del Pt en disoluciones de sulfocianuros, se acomete el presente trabajo operando en medio alcalino y según la técnica de las curvas «tiempo-potencial».

En la mayoría de las electrólisis realizadas, fué posible encontrar una intensidad que, mantenida constante, permitiera obtener fácilmente una curva *t*-V dotada de inflexión. Como en torno a esta intensidad existen otras—mayores o menores—para las cuales el potencial varía con más o menos rapidez respecto al tiempo, se procura elegir aquélla cuyo tiempo necesario para que se produzca el salto (tiempo de transición) se halle comprendido entre los quince y treinta minutos a partir del comienzo de la experiencia. Con ello se evita que el salto se presente demasiado pronto, lo que traería consigo variaciones de potencial tan rápidas que impedirían realizar lecturas exactas; asimismo, consideramos que un tiempo de transición superior a treinta minutos supone tiempo inútilmente perdido. Las clásicas curvas *d*-V, como ya señalamos en otro lugar, no pueden ser correctas si contienen regiones en donde el tiempo deja sentir su acción sobre el potencial. La influencia de las adiciones electrolíticas venía revelada, en el sistema *d*-V, por el desplazamiento de las curvas o bien por la variación de la altura de la ro-

dilla. Pero, es evidente, que el falseamiento de las medidas a causa del factor *t*, puede oscurecer muchas veces los resultados, sobre todo en lo que se refiere a la lectura, lo más exacta posible, de los potenciales correspondientes a la entrada del pasivado.

El valor de la intensidad utilizada en cada una de las curvas «tiempo-potencial» viene a ser, para cada electrólito, una medida relativa de la facilidad en producirse el salto, en el sentido de que cuanto menor es la intensidad exigida por la experiencia mayor es la tendencia del proceso a alcanzar la región de transición, y cuanto mayor es aquélla, más se retrasa el salto, es decir, más culombios se requieren para llegar al súbito desplazamiento del potencial. Desde luego, que esto es válido solamente si los tiempos de transición o alturas de la rodilla son aproximadamente iguales en las curvas que se comparan. De aquí la necesidad de ajustar, antes de cada experiencia, la intensidad que convenga a los fines representativos.

En este apartado se estudia sólo la influencia de la potasa, como adición, en la electrólisis de sulfocianuros. La técnica de laboratorio ya ha sido descrita (1), y en el transcurso de las experiencias se obtienen resultados inesperados cuya interpretación es de interés culminante en el pasivado del platino con empleo de sulfocianuros.

Glasstone y Hickling (2), al estudiar la influencia del pH en las electrólisis de cloruros, hallan que la alcalinidad favorece el comienzo de la polarización, mientras que la acidez lo retrasa. Los autores operan con cloruro potásico utilizando como adiciones KOH y ClH. Tal conclusión ha sido extendida por otros investigadores a diferentes electrólitos, pero en el caso de sulfocianuros sólo hemos podido comprobarla para determinadas concentraciones de KOH en relación con una concentración fija de sulfocianuros. Además, llamó la atención el hecho de que bastaba rebasar cierto límite de alcalinidad para que el efecto electroquímico se invirtiera.

Esta observación, junto a otras no menos sorprendentes, obligó a un estudio cuidadoso y reiterado de los fenómenos que se describen, investigados según la técnica *t*-V y a partir de una serie de mezclas preparadas, variando la concentración relativa de KOH frente a la de sulfocianuro potásico.

La numeración de las gráficas expresa el mismo orden con que fueron realizadas las experiencias, y en cada una de ellas están consignadas las condiciones experimentales de trabajo.

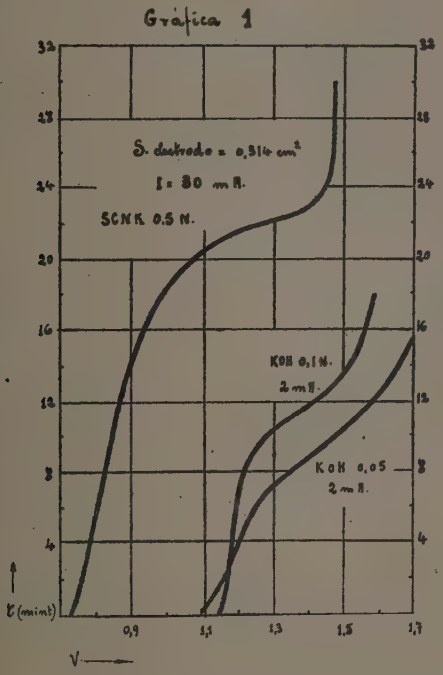
---

(1) Ríus y Terol: Anales (nov. 1948).
(2) Glasstone, Hickling: *J. Chem. Soc.*, 10 (1934).

EXPERIENCIAS

Gráficas 1 y 2.—La adición de KOH sobre sulfocianuros—para una concentración de KOH inferior a cierto valor relativo—determina un retraso en la polarización a juzgar por el aumento de intensidad necesaria para obtener el salto. Compárese, en la gráfica 1, las curvas de polarización de SCNK y KOH sin mezclar.

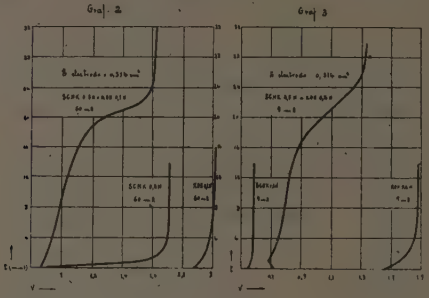
Potencial de rodilla en curva SCNK 0,5 M ... 900 mVs.
Potencial de rodilla en curva KOH 0,1 M ... 1.200 mVs.



En la gráfica 2 representamos, al lado de la curva del electrólito mezcla, las de los componentes, empleándose la misma intensidad de corriente. Véase que, para tal condición, la electrólisis de los componentes conduce muy rápidamente a la segunda rama de polarización, sin que sea posible observar un salto definido. Ello nos da una idea cualitativa de la capacidad despolarizante del electrólito mezcla.

Si el potencial al cual se inicia el salto con SCNK sólo (900 mVs, gráfica 1), fuera del mismo orden que el de la mezcla (gráfica 2) la adición de álcali anticiparía la aparición de la rodilla; pero obsérvese que tal punto angular se ha trasladado desde 900 mVs (SCNK) a unos 1.100 mVs (SCNK+KOH), lo que

obliga a forzar la intensidad para alcanzar el salto en un tiempo análogo. No puede decirse aquí que la influencia del álcali es similar a la que produciría la adición de más SCNK, ya que todo aumento de moralidad trae consigo, no solamente retraso en el tiempo de transición (elevación del salto), sino desplazamiento del potencial de la rodilla hacia valores menos positivos. Al parecer, la acción principal de la potasa, en estas condiciones, es desplazar el potencial de la rodilla hacia valores próximos a los que ella misma presenta cuando se electroliza sin mezcla (más adelante se discute este efecto).



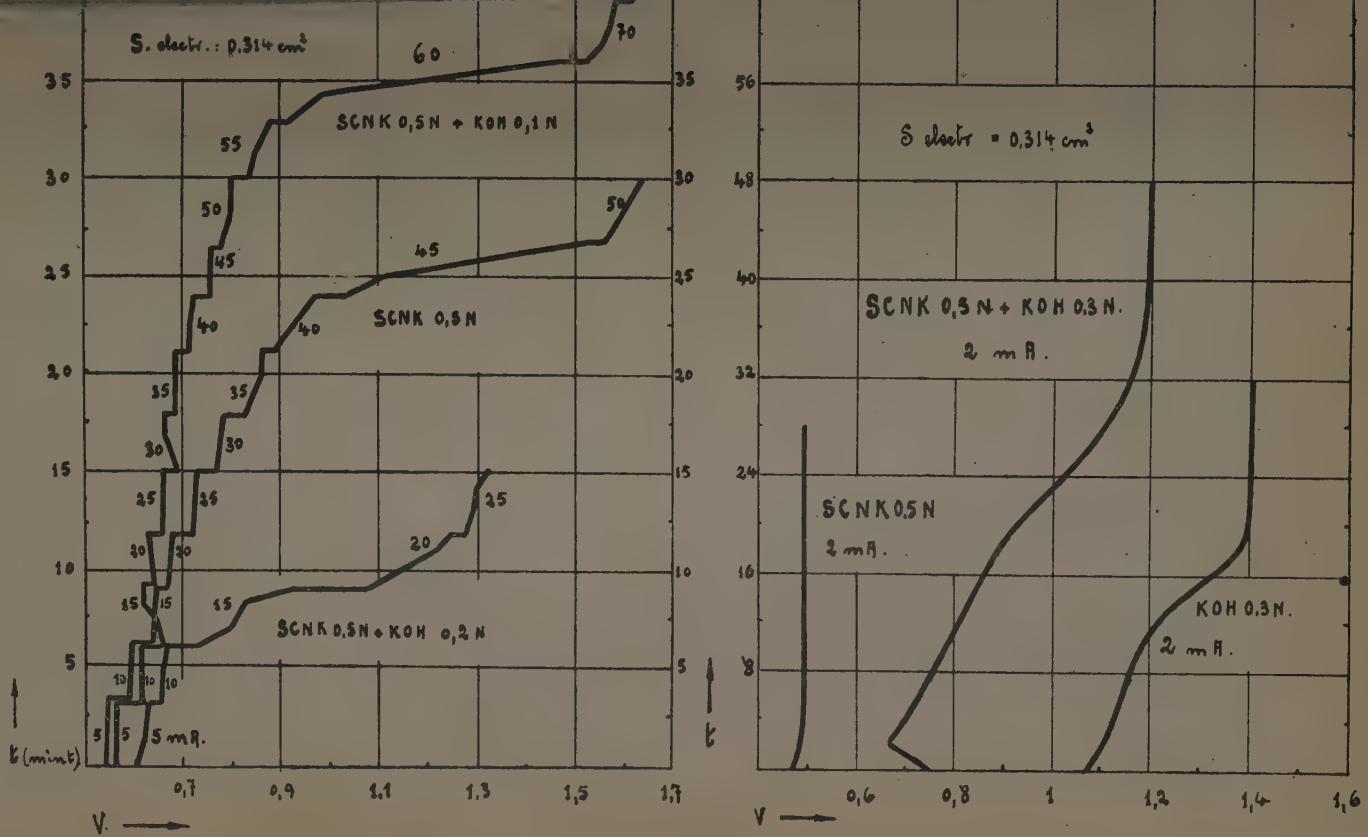
Gráfica 3.—El resultado obtenido operando según las condiciones consignadas en esta gráfica era lógicamente esperado.

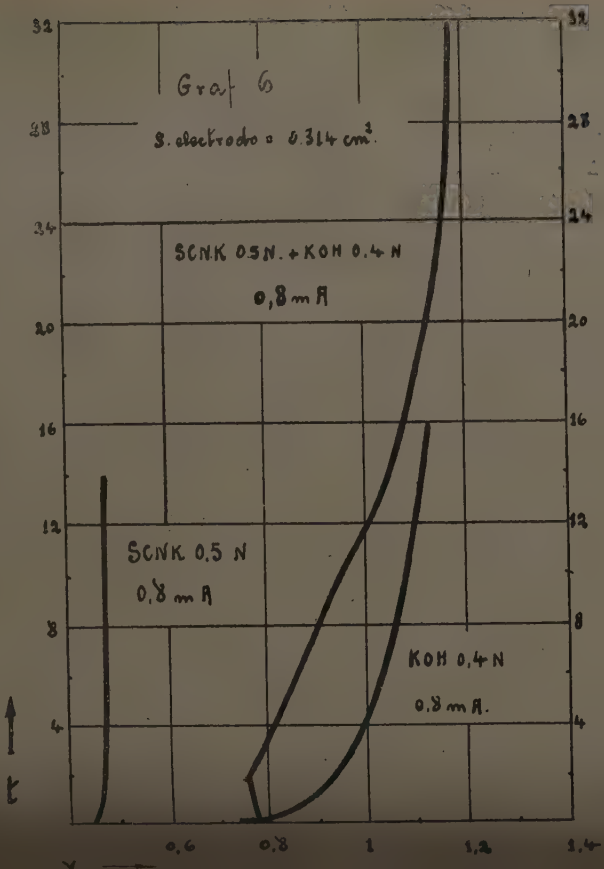
El potencial de la rodilla en la curva mezcla no difiere del que presenta la curva del sulfocianuro solo, y el efecto de la adición de potasa es aquí anticipar el salto, esto es, favorecer la polarización, ya que de 30 mA (gráfica 1) desciende a 9 mA (gráfica 3). Además, la curva mezcla se halla emplazada entre las curvas componentes obtenidas con la misma densidad de corriente, y si el KOH con tal intensidad pasó rapidísimamente a la segunda rama de polarización, el SCNK permanecería mucho tiempo en la primera, a menos que se aumentara la intensidad, efecto que igualmente produce aquí la adición de álcali 0,2 M.

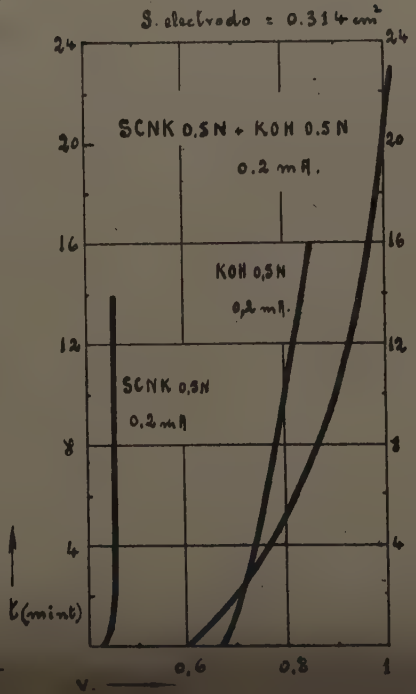
Gráfica 4.—Con nuestra técnica «densidad-potencial» de gráficas escalonadas, ya descrita, hemos reproducido los fenómenos expresados por las gráficas 1, 2 y 3. Sorprende ver cómo el paso de la alcalinidad 0,1 M a 0,2 M invierte el efecto de la adición.

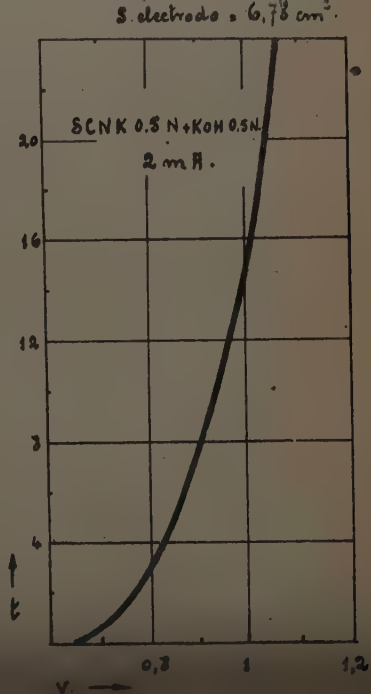
Gráficas 5 y 6.—Manteniendo constante la concentración de sulfocianuros (SCNK 0,5 M) se sigue aumentando gradualmente la concentración en álcali. Los resultados parecen tan lógicos como en la gráfica 3. El potencial de la rodilla es el mismo que el de sulfocianuros sin mezcla. La densidad de corriente necesaria para alcanzar el salto es cada vez menor (favorecimiento de la polarización), pero llama la atención el hecho de que el salto se vaya haciendo impreciso hasta el punto de que, ya en la gráfica 6, aparezca muy difuso.

Gráfica 7.—Concentraciones de SCNK y KOH en proporción equimolecular. La intensidad de corriente ha descendido a un mínimo y la rodilla ha desaparecido totalmente.


S. electr.: p.314 cm²
SCNK 0,5 N + KOH 0,1 N
SCNK 0,5 N
SCNK 0,5 N + KOH 0,2 N
5 mA.
t (minut)
V.
0,7
0,9
1,1
1,3
1,5
1,7
S electr = 0,314 cm²
SCNK 0,5 N + KOH 0,3 N.
2 mA.
SCNK 0,5 N
2 mA.
KOH 0,3 N.
2 mA.
t
V
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6


Graf 6
S. electrodo = 0.314 cm²
SCNK 0.5N. + KOH 0.4 N
0,8 mA
SCNK 0.5 N
0,8 mA
KOH 0,4 N
0.8 mA.
t
V


Graf 7
S. electrodo = 0.314 cm²
SCNK 0,5N + KOH 0.5 N
0.2 mA.
KOH 0,5N
0,2 mA.
SCNK 0,5N
0,2 mA
t (mint)
V


Graf 7 bis.
S. electrodo = 6,78 cm².
SCNK 0.5 N+KOH 0.5N.
2 mA.
t
V

Gráfica 7 bis.—Se repite la electrólisis anterior pero con ánodos de mayor superficie (7,68 cm²) a fin de que el aumento consiguiente de intensidad permita una mejor graduación de la misma en el miliamperímetro. Resultado: curvas sin rodilla.

Gráfica 8.—Ante la duda de que la rodilla no observada en las gráficas anteriores se hallara desplazada hacia valores de V más positivos, se exploran todas las regiones potenciales con intensidades crecientes. La investigación no sólo comprende la zona en que fatalmente se produce el salto del SCNK sin mezclas (800-900 mV) sino que alcanza la región en la que tiene lugar el salto para cualquier concentración de KOH solo (1.150-1.250 mV). En ningún caso aparece un salto de potencial.

Gráfica 9.—Se eleva la concentración del electrólito a 1 M con respecto a cada componente, es decir, se conserva la relación equimolecular y con ninguna intensidad se descubre una rodilla.

Gráfica 10.—Se aumenta la concentración de KOH sobre la de SCNK. Curvas sin rodilla.

El resultado experimental confirma siempre que, «*para una concentración molar de sulfocianuros igual o menor que la del álcali, la rodilla desaparece en la amplia zona potencial que comprende desde los valores a que tiene lugar el salto con sulfocianuros a los que alcanza la típica rodilla de la potasa sola*».

DISCUSION

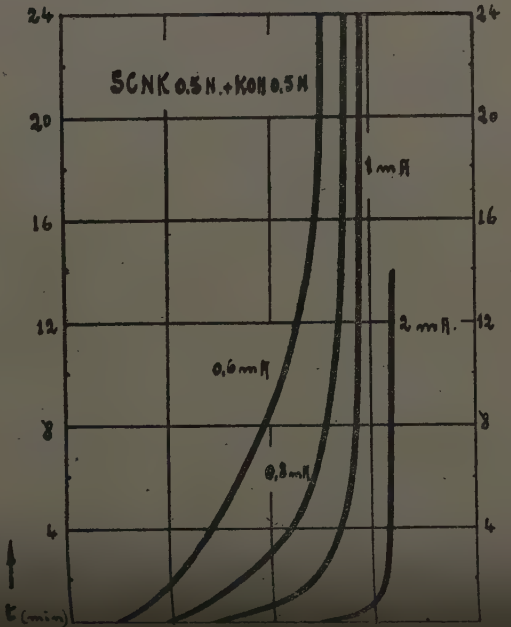
La influencia de la alcalinidad en la electrólisis de sulfocianuros ofrece, en primer lugar, dos efectos antagónicos:

1.° Para concentraciones en KOH 0,1 M e inferiores, se retrasa el salto de pasivación ya que se eleva la intensidad necesaria para alcanzar el salto. Este hecho podría interpretarse como consecuencia de la acción de la potasa como electrólito fuerte, pues es sabido que la adición de electrólitos fuerte produce desplazamientos de la curva *d*-V hacia la izquierda. Sin embargo, la técnica *t*-V, superando en este aspecto al sistema *d*-V, permite apreciar que si la adición de potasa como electrólito fuerte precisa intensidades mayores para llegar al salto de potencial, no es por aquella razón, sino más bien—al menos en nuestro caso—porque traslada el potencial de inflexión hacia valores más positivos, es decir, hacia la derecha, circunstancia que forzosamente ha de exigir intensidades más elevadas para alcanzar la transición en un tiempo análogo.

Esta consideración se puede deducir observando detenidamente (Gráf. 4 (*t*-V con intensidad variable). En efecto, la acción de la potasa 0,1 M queda manifestada, a simple vista, por el desplaza-

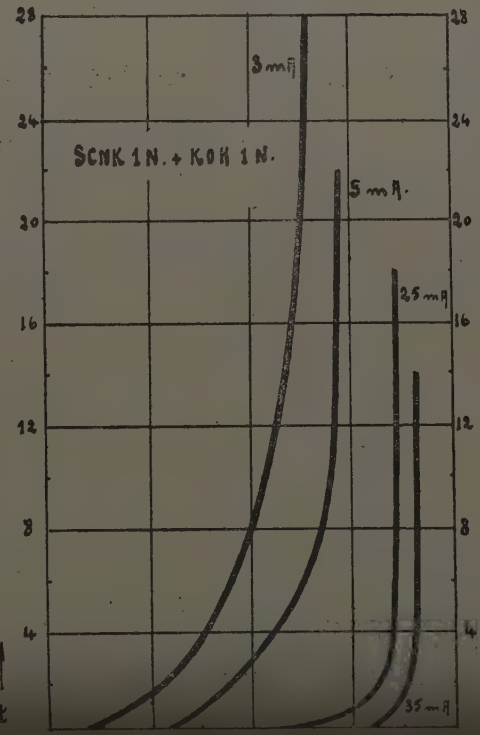
Graf 8

S. ánodo : 0,314 cm²



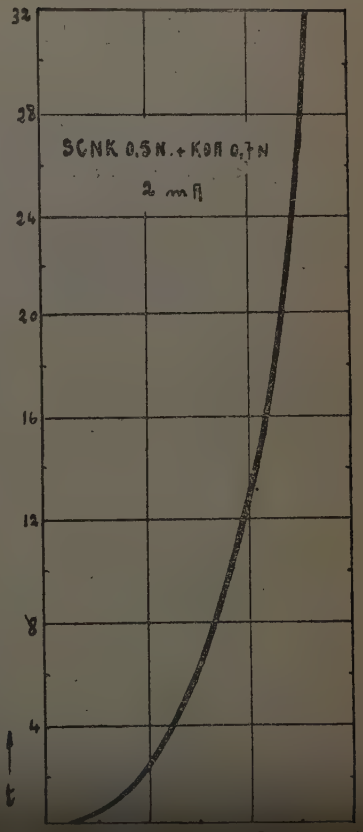
Graf 9

S. ánodo : 7,68 cm².



Graf 10.

S. ánodo: 7,68 cm²



iento de la gráfica a la izquierda, pero adviértase que el potencial el salto se traslada a la derecha, y este efecto, que es quizá el que realidad cuenta, aparece muy destacado en las gráficas *t*-V a tensidad constante.

2.° Para concentraciones en potasa 0,2 M y superiores se anti-pa la polarización. Esta era la acción esperada, pues rebasada una eterminada concentración en iones OH^- y dado el elevado número transporte de éstos, ha de disminuir la cantidad de SCN^- trans-rtada por la corriente, lo que equivale a una disminución apare-de la concentración en SCNK y, como efecto, al descenso en la tensidad necesaria para llegar al salto (Gráf. 3).

Pero la nota más importante en esta serie de experiencias está el hecho de que la elevación gradual en la concentración de po-sa haga cada vez más impreciso el salto de potencial, hasta el unto de que, para concentraciones equimoleculares de sulfocianu-os y potasa, desaparezca totalmente todo signo de pasivación.

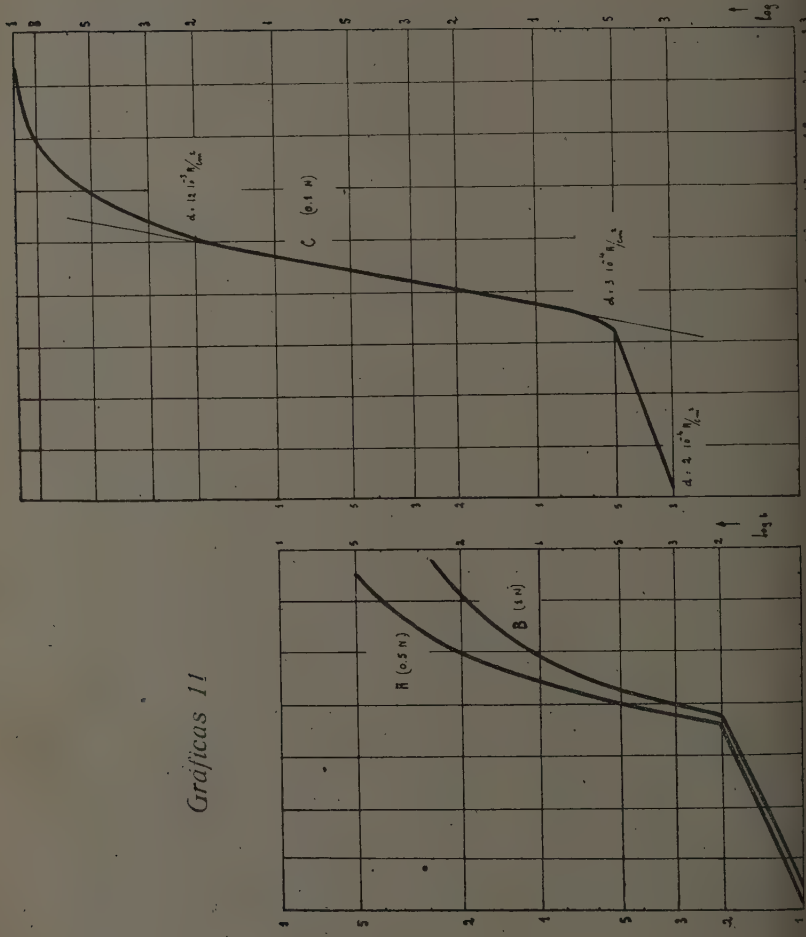
Si sobre el mecanismo de este hecho real no se halló de momen-ninguna explicación justificativa, vinieron experiencias ulterio-s a aclarar el fenómeno de una manera decisiva.

En la electrólisis de una solución conteniendo sulfocianuros y tasa y en la que se utiliza como anólito una concentración molar SCNK igual o menor que la de álcali, no aparece ningún pro-ucto de electrólisis amarillo por mucho que se prolongue el pro-so. En una experiencia paralela, en cuanto a identidad de con-ciones, pero sin álcali, no se tarda más de quince minutos sin ob-rvar amarillo el anólito.

He aquí, pues, la prueba inequívoca de que el salto va asocia-a la formación de un producto de electrólisis (persulfocianóge-o), o sea, en definitiva, que «el pasivado anódico del platino en soluciones de sulfocianuros obedece, o es simultáneo, a la forma-ión de una capa insoluble de naturaleza aislante.

REPRESENTACION SEMI-LOGARITMICA DE EXPERIENCIAS *d*-V CON SULFOCIANUROS

Las gráficas 11 reproducen, en papel semi-logarítmico, las ex-riencias *d*-V de polarización con intensidades decrecientes, y a tintas concentraciones de SCNK, que ya fueron descritas en una municación anterior (1), según la técnica de gráficas escalonadas.



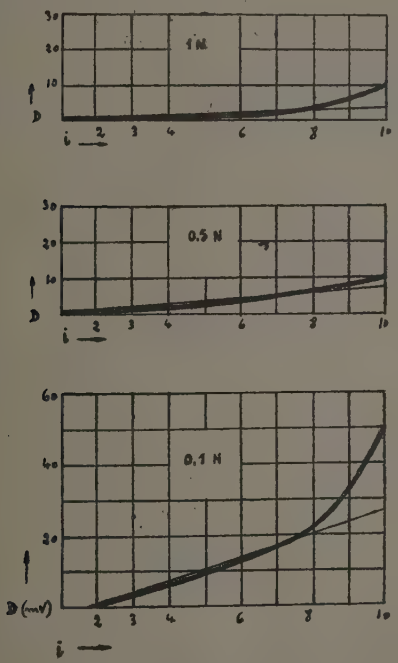
Gráficas 11

Véase que al disminuir la concentración, crece la porción recta de las curvas semi-logarítmicas. Por tanto, de las tres experiencias representadas, es en la curva correspondiente al SCNK 0,1 M en donde mayor extensión es aplicable la ecuación de Tafel, la que, como es sabido, precisa bajas densidades de corriente del orden de 10^{-4} Amperios por cm^2.

La ecuación de Tafel se puede expresar por:

$$V = a \log i + b.$$

Gràficas 12



Aplicando esta igualdad a la gráfica 11 (C) obtenemos para la pendiente

$$a = 1438 - 1240 = 0{,}198 \text{ V.}$$

valor que es superior al obtenido en otros procesos por la mayoría de los investigadores (3). De todos modos vemos que la ecuación de Tafel se cumple entre determinados límites.

Con las gráficas 12 expresamos la relación «desviación-intensi-

(3) J. A. V. BUTLER: *Electrocapillarity*.

dad», tomando como desviaciones las distancias entre los puntos de la recta y los de igual ordenada de la curva (Gráf. 11, C) que se van alejando. Como las desviaciones a no son otra cosa que potenciales, de existir cierta proporcionalidad entre los valores de d y los de i, se evidenciaría una vez más la existencia de una resistencia óhmica.

Véase, en efecto, que el valor de tal coeficiente angular ($d/i = R$) se mantiene aproximadamente constante, al menos para los primeros puntos. Las pendientes de esta recta, a su vez, deben guardar relación con las resistividades específicas de cada electrólito:

$$R = \rho \frac{l}{s} = K\rho$$

Del Gmelin's Handbuch (4) se pueden obtener los siguientes datos:

SCNK ... 1 M ... $\rho = 10{,}9$
SCNK ... 0,5 M ... $\rho = 21{,}2$
SCNK ... 0,1 M ... $\rho = 96{,}6$

Relación de «resistividades específicas» bastante concordante con la que, entre sí, guardan las pendientes de las gráficas 12, sobre todo, entre las correspondientes a las concentraciones 0,5 y 0,1 M. Esta particularidad no hace más que repetir propiedades ya observadas en trabajos anteriores.

En una comunicación citada ya vimos que la expresión de Müller $\tau \cdot i = K$, basada en la teoría de la capa aislante, se cumple satisfactoriamente en disoluciones diluídas de sulfocianuros. Recordemos que, para concentraciones mayores, aquella igualdad no rige y que sólo con bajas concentraciones alcanza espesor consistente la capa dieléctrica por ser pequeño el grado de sobresaturación.

Madrid, noviembre de 1948.

Instituto de Química Física «A. de G. Rocasolano».

(4) *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, Kalium 22. Lief, 4906 (1937).

161. TECNICA EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACION DE COEFICIENTES DEL VIRIAL DE VAPORES A PRESIONES PROXIMAS A LA ATMOSFERICA, *por* O. R. Foz, J. M. Vidal y J. Morcillo.

SUMMARY

Previous experimental data about the perfomance of density measurements of vapours in different conditions of pressure, volume and temperature, for determining the coefficient of virial, are exhibited. An apparatus designed for this use is forwith described. It is fit for working at temperature range of 50-200° C., at pressures of the atmospheric order. It belongs to the method of constant volume, the mass being determined by weighing it in the liquid state. The substance is closed in a flask of about 1000 cm^3, by means of an U-tube full with mercury, the volume used is delimited by levelling the menisc in the U-tube with a platinum point. The pressure is measured by means of a mercury manometer and is read on a cathetometer with two glasses, with the help of a patron rule. The temperature is measured with a mercury thermometer graduated to 0,1° and previously checked. The constancy of temperature is made sure by a vapour bath with double walls. The errors commited in the measurement of each of the forementioned magnitudes are given, and, in conclusion, an accuracy is obtained in the final results according with that imputed to them by modern expert critics of the method.

The apparatus has been tested vith metanol, reproducible results being attained. So it was verified that the working and precision which have been reached are actually satisfactory.

INTRODUCCION

En una nota precedente (1), dos de nosotros (F. y V.) hemos señalado la importancia que tienen las medidas de coeficientes del virial para la deducción de características referentes a la constitución de los gases reales, tales como energías de asociación molecular y otras magnitudes. Teniendo en cuenta que los datos experimentales disponibles en este dominio son todavía muy incompletos y, por otra parte, que las medidas del segundo coeficiente del virial resultan necesarias para interpretar debidamente otras determinaciones referentes a conductividades caloríficas, que uno de nosotros (F.) ha realizado en colaboración con Schäfer y Senent y tiene actualmente en curso de ejecución con otros investigadores (2), decidimos poner a punto un aparato para el estudio de compresibilidades de vapores con la finalidad indicada.

Una de las sustancias más interesantes a este respecto es el ácido acético, en virtud de su fuerte asociación molecular. Los únicos datos que aparecen en la bibliografía referentes al ácido acético en

el intervalo de presiones interesantes para nuestros fines son los obtenidos por Fenton y Garner (3); el método experimental seguido por dichos investigadores (según analizaremos más adelante), así como la purificación del ácido empleado (se contentaron con una simple glaciación para privarlo de agua), no son ni medianamente satisfactorios. Por todo ello decidimos proyectar nuestro aparato de tal modo que resultase adecuado, en primer lugar, para el estudio del ácido acético.

ANTECEDENTES EXPERIMENTALES

Los procedimientos más antiguos para la medida de compresibilidad de vapores derivan del método Hofmann, destinado a la determinación de densidades de vapor por evaporación del contenido líquido de una pequeña ampolla en la cámara barométrica. Conocido el volumen de esta última, el descenso provocado en la columna de mercurio, la temperatura y la cantidad de sustancia, se tienen las cuatro magnitudes necesarias para la determinación del segundo coeficiente del virial según la conocida ecuación

$$pV = RT + Bp$$

en la que p es la presión ejercida por el vapor, V el volumen ocupado por un mol del mismo, R la constante de los gases referida a un mol, T la temperatura absoluta y B el segundo coeficiente del virial. Dentro de límites apropiados de presión, B resulta ser, en general, independiente de la misma, y función sólo de la temperatura, lo cual indica que en tales condiciones son nulos los coeficientes superiores del virial en la ecuación general de los gases reales.

Ramsay y Steele (4) y Drucker y Ullmann (5) siguieron el método ideado por Hofmann, más o menos modificado y perfeccionado. Drucker y Ullmann adoptaron un dispositivo que permitía una cómoda variación del volumen ocupado por una misma muestra y, además, estudiaron la adsorción de los vapores en las paredes del recinto que los contiene, empleando el artificio consistente en la introducción de lana de vidrio, ya que, de este modo, varía la relación entre la superficie y el volumen del recipiente del gas.

Fenton y Garner, en el trabajo ya citado (3), al medir los ácidos acético y heptoico, siguen en esencia el método de Hofmann. Emplean dos barómetros exactamente iguales, introducidos los dos en un baño de vapor de pared sencilla (con lo cual la constancia de temperatura es discutible) y para disminuir la condensación en las paredes del mismo, que dificulta la visibilidad, rodean éstas con una resistencia eléctrica cuya calefacción se regula de una manera adecuada. La diferencia de alturas barométricas provocada por la vaporización del problema en una de las cámaras se mide con un catetómetro, observando los meniscos a través de las paredes del baño (con lo cual la precisión en los enrases no puede ser más que mediana). No se menciona, en el trabajo aludido, el que se haya hecho ningún ensayo para determinar la corrección por adsorción en las paredes de vidrio de la cámara barométrica. El pequeño vo-

umen disponible y las demás deficiencias que hemos apuntado hacen que las nedidas de Fenton y Garner sean poco dignas de confianza.

En otro grupo de trabajos, al igual que en los que derivan del método de Hofmann que hemos mencionado, se utilizan también volúmenes variables. En esencia, consisten en perfeccionamientos del termómetro de aire a presión constante ideado por Callendar (6) y por Eumorfopoulos (7), el cual se encuentra descrito con detalle en el libro de Henning (8). En dicho aparato, el calentamiento del gas a presión constante entraña una variación de volumen que provoca ingreso o expulsión de mercurio en una parte del recinto ocupado por el gas; la variación de volumen se determina por pesada del mercurio desalojado o añadido, la cual se puede efectuar con gran precisión a causa de la elevada densidad del mercurio.

Han seguido este método Bartels y Eucken (9) en sus medidas con nitrógeno a bajas temperaturas. Eucken y Parts (10), en su estudio acerca del etano y del etileno a temperaturas inferiores a cero grados centígrados y Schäfer (11) en la investigación del comportamiento de las dos modificaciones de la molécula de hidrógeno. El método no es adecuado cuando se trata de cuerpos líquidos a la temperatura ambiente, pues el recinto que contiene el mercurio ha de llevarse en este caso a una temperatura superior a la de ebullición del líquido problema a la presión empleada en la experiencia; de otro modo, el vapor se condensaría en dicho recinto.

Un tercer grupo de experimentadores emplean volúmenes fijos. Las diferencias más importantes que presentan entre sí los trabajos pertenecientes a este grupo se refieren al método seguido para la medida de la masa de la sustancia empleada. En algunos de ellos, dicha masa se determina por valoración química. Así, Ramsperger (12) neutraliza con exceso de álcali el ácido fórmico que emplea en una medida y valora después dicho exceso. Mac Dougall (13), en sus medidas con ácido acético (realizadas sólo a presiones y temperaturas bajas), determina la masa por valoración con hidróxido bárico. Es dudoso que con valoraciones de tal índole pueda alcanzarse la precisión lograda en la determinación de las restantes magnitudes que intervienen en una medida.

Coolidge (14), al estudiar el ácido fórmico, determina la masa mediante una medida del volumen de substancia empleada. Después de efectuar las medidas de presión y temperatura correspondientes a una muestra de substancia encerrada en un volumen determinado, condensa dicha muestra en un tubo graduado, a cuyo efecto enfría éste con aire líquido. Por otra parte, emplea dos matraces con diferente relación volumen/superficie para efectuar la corrección relacionada con la adsorción en las paredes. Es evidente que una medida volumétrica de la masa da una precisión bastante inferior a la que permite alcanzar una balanza.

Entre los investigadores que determinan la masa por pesada citaremos a Eucken y Meyer (15), los cuales, en el recipiente destinado a contener la substancia, tenían, a modo de apéndice, un tubo que se conectaba mediante un tapón esmerilado, cuyo cierre se aseguraba con mercurio. En el tubo se pesaba la substancia (benceno, éter etílico, acetona, metanol, nitrometano o tetracloruro de carbono), se enfriaba con aire líquido (para evitar la evaporación), se conectaba al matraz, se vaciaba éste con una bomba de difusión, se cerraba la comunicación con el resto del aparato mediante un tubo en U con mercurio y,

finalmente, se dejaba evaporar el líquido. Entonces se medía la presión en el resto del aparato con un manómetro cuya lectura se efectuaba mediante un catetómetro; dicha presión se graduaba de modo que fuese idéntica a la que ejercía el vapor, lo cual se verificaba cuando las dos ramas del mercurio de la U utilizada como cierre alcanzaban la misma altura.

Wright y Maass (16) emplean también un procedimiento gravimétrico, condensando el vapor utilizado en un tubo soldado al aparato que después se separa y se pesa (medidas con gas sulfhídrico). Alexander y Lambert (17) siguen asimismo un procedimiento de este tipo al medir acetaldehido. Steurer y Wolf (18) pesan el recipiente cerrado a la lámpara que contiene la substancia, lo introducen en el matraz destinado a contener el vapor a medir y mediante un dispositivo magnético provocan la rotura del mencionado recipiente. Roper (19), en sus medidas con hidrocarburos alifáticos, pesa el matraz que contiene el vapor, pero esto sólo puede hacerse cuando la temperatura de ebullición a la presión de medida es inferior a la temperatura ambiente, en cuyo caso, por no presentarse condensaciones en las partes frías del aparato, es innecesario el cierre con U de mercurio.

METODO EXPERIMENTAL PROPUESTO

En vista de los antecedentes expuestos y del punto de ebullición de la substancia elegida (ácido acético), hemos escogido el método de medida con volumen fijo, limitado mediante un tubo en U con mercurio, y con determinación de la masa por pesada. Ahora bien, para evitar diversos inconvenientes de los dispositivos antes reseñados, hemos adoptado el que se describe a continuación y cuyo esquema representa la figura.

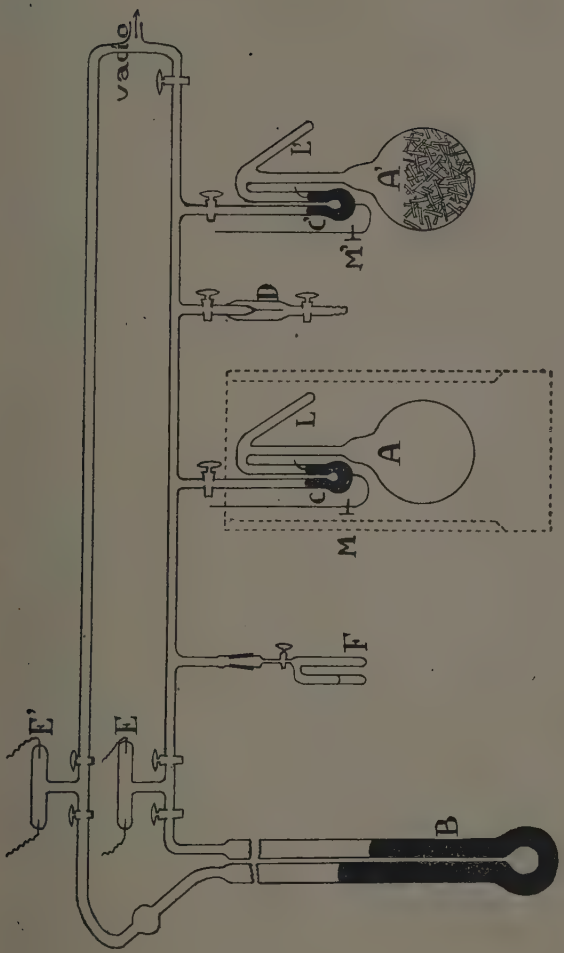
El matraz A contiene el gas problema; el volumen del mismo queda delimitado por una punta de platino que fija la posición adecuada del menisco de mercurio en la rama derecha del tubo en U, señalado con la letra C en la figura. La presión se mide mediante el manómetro B, cuya lectura se efectúa con un catetómetro y una regla graduada patrón. F es el recipiente en el cual se efectúa la pesada de la cantidad de substancia a emplear.

Un segundo matraz A', idéntico al primero, contiene en su interior trozos de tubo de vidrio de la misma clase que la del matraz (vidrio blando alemán). Se ha calculado cuidadosamente la superficie que presentan dichos tubos y cada uno de los matraces, con lo cual es posible conocer para ambos la relación entre la superficie y el volumen, con objeto de poder efectuar medidas que permitan corregir el efecto de adsorción de los gases por las paredes del matraz.

A la derecha del aparato se encuentra una instalación de alto vacío provista de bombas de difusión de vapor de mercurio, cuyo esquema no se ha incluído en el dibujo.

La constancia de temperatura en el matraz A o en el A' se asegura mediante un baño de vapor de dobles paredes, forrado de amianto y provisto de refrigerante para la recuperación del líquido del baño. Omitimos los detalles de dicho dispositivo por ser análogos a los descritos en el trabajo de Senent, Vega y Banda (20).

La realización de una serie de medidas con una muestra de substancia en



Esquema del aparato empleado.

el matraz A se efectúa de la forma siguiente: Una vez colocada la substancia en el recipiente F se enfría éste con una mezcla de nieve carbónica y alcohol, para conseguir que la presión de vapor de la substancia se haga prácticamente nula; se efectúa el vacío en F y se destila, repetidamente, la muestra de substancia de una a otra de las ramas de F con objeto de eliminar el aire disuelto en ella. La ausencia de aire se comprueba, cualitativamente, mediante el tubo de descarga E, alimentado con un carrete Ruhmkorff. Se cierra la llave de F, se separa el recipiente del aparato, al cual estaba unido mediante un cono esmerilado, y, después de eliminar cuidadosamente la grasa de dicho cono disolviéndola con éter, se pesa el recipiente. Se coloca nuevamente en el aparato y, una vez efectuado un vacío elevado en el matraz A y en los tubos de unión durante un tiempo suficiente para que no queden gases adsorbidos en las paredes internas del recinto, con la U libre de mercurio, se efectúa una destilación de la substancia desde F hasta la tubuladura lateral L de que está provisto el matraz A. La destilación de la cantidad necesaria de substancia se consigue en menos de cinco minutos, enfriando con nieve carbónica y alcohol dicha tubuladura L. Sin retirar la mezcla frigorífica de L se enfría a la vez el recipiente F, con lo cual al cabo de pocos minutos se ha conseguido restablecer una presión despreciable en el aparato, lo que se comprueba con el tubo de descarga E. Se introduce acto seguido mercurio bidestilado y recién hervido, procedente de un depósito superior, en el tubo en U señalado con la letra C, hasta que el menisco llegue justamente a tocar la punta de platino, tras de lo cual se cierra la llave capilar M (*) para que la cantidad de mercurio introducida en la U permanezca invariable. Se cierra la llave del recipiente F y se pesa éste de nuevo. Por diferencia de pesadas se obtiene la masa de substancia introducida en el matraz.

Antes de separar el recipiente F para pesarlo, hay que dejar entrar aire en los tubos por el capilar D, con lo cual se desequilibra el mercurio del tubo en U; el mercurio tiende a penetrar en el matraz, pero se lo impide una válvula de vidrio esmerilado que es cerrada por el mismo mercurio en su ascenso. Omitimos la descripción y el dibujo de estas válvulas, de que van provistas las dos ramas del tubo en U, por ser análogas a las que figuran en el trabajo de Senent, Vega y Banda (20); la única diferencia entre las citadas en dicho trabajo y las nuestras reside en que hemos empleado válvulas huecas de vidrio rellenas de mercurio, con lo cual se evita todo contacto del gas con el contrapeso metálico indispensable para asegurar el despegue de las válvulas al retirarse el mercurio. Después de la operación indicada, la masa de substancia queda perfectamente encerrada en el interior del matraz A y dispuesta para comenzar una serie de medidas a distintas temperaturas, las cuales se consiguen colocando líquidos de puntos de ebullición apropiados en el baño; éste se ha señalado en la figura con una línea de puntos, rodeando al matraz A.

Una vez colocado el baño y establecida la temperatura de régimen estacionario, que se lee con un termómetro graduado en décimas sumergido en aquél, se disminuye lentamente a través del capilar D, con una bomba rotatoria de

(*) Esta llave se engrasa con «High vacuum grease» Dow Corning, que es un lubricante de silicona cuya viscosidad permanece prácticamente constante entre —40° C. y 200° C., lo cual permite utilizarlo en esta región de nuestro aparato sumergida en el baño de vapor. Para las restantes llaves se han empleado indistintamente esta silicona y grasa Ramsay.

ceite, la presión en los tubos externos al matraz, hasta conseguir de nuevo el nrase del menisco de mercurio con la punta de platino colocada en la rama erecha de la U. Para facilitar dicho enrase se añade, en serie con el capilar D. n segundo capilar, con lo cual el movimiento de los meniscos es muy lento el enrase se efectúa con gran seguridad. La observación de los meniscos se ealiza a través de una ventana de vidrio situada en la pared del baño; para vitar el empañamiento de la misma durante las medidas se dirige a su superficie exterior una corriente de aire caliente. Una vez conseguido el enrase, a presión en los tubos externos es la misma que la que ejerce el gas encerrado n el matraz A y se determina leyendo sobre la regla patrón, mediante el catetómetro, la diferencia de alturas alcanzada por los meniscos en el manómetro B. Previamente, de una vez para todas, se ha determinado el volumen del matraz hasta la punta de platino, con todo lo cual se conocen los valores de las uatro magnitudes necesarias: volumen, presión, temperatura y masa de substancia empleada.

Examinaremos a continuación con algún mayor detalle los recursos empleados para determinar cada una de dichas magnitudes, sus errores, las correcciones necesarias y la precisión alcanzada.

Medida del volumen.—Se efectuó, antes de soldar al aparato los matraces A y A', por pesada con agua destilada, hervida dentro del mismo matraz. Se ealizaban dos pesadas a carga constante, una con el matraz lleno de agua y on agua en la U, y otra con el matraz lleno de aire y con agua también en a U. Por diferencia se tenía el peso del volumen de agua correspondiente al el matraz. La posición de los meniscos de agua en la U se determinaba con l catetómetro y las pesadas se reducían al caso de enrase correcto con la punta e platino, una vez conocida la sección del tubo que formaba la U referida: icha sección fué determinada, independientemente, por pesada con mercurio. ues este dato se requiere para otro objeto, según luego se verá. En el cálculo el volumen del matraz a cero grados se efectuaban, además de las correcciones de enrase que acabamos de mencionar, las correspondientes a la reducción e las densidades del aire y del agua a las condiciones en las cuales se efectuó l enrase y la de dilatación del vidrio que constituye el matraz. Esto exigió na determinación previa del coeficiente de dilatación cúbica del vidrio, la cual e realizó siguiendo el método descrito en el libro de Kohlrausch (21). Dicho iétodo consiste en construir un dilatómetro de peso con vidrio idéntico al del natraz; se pesa totalmente lleno de mercurio a dos temperaturas y, teniendo n cuenta la densidad del mercurio a las mismas, se deduce el coeficiente buscado. Obtuvimos como coeficiente de dilatación cúbica del vidrio empleado $\alpha = 2{,}52 \cdot 10^{-5}$ grad^{-1}.

Se efectuaron, para cada uno de los matraces, dos determinaciones del volumen completamente independientes. Resultaron como valores de dichos volúmenes a cero grados:

	Matraz A		Matraz A'	
Determinación:	1.ª	2.ª	1.ª	2.ª
Volumen en cm^3 a 0° C.	$1157{,}1_2$	$1157{,}1_2$	$999{,}5_2$	$999{,}6_0$

A consecuencia de roturas surgidas en las válvulas del matraz A durante

los ensayos previos, hubo que repetir los calibrados varias veces antes de conseguir los datos anteriores. El promedio de las diferencias entre los resultados de las dos determinaciones independientes que corresponden a un mismo matraz fué sólo de 0,05 cm^3, lo cual prueba que la precisión de la medida del volumen es del orden de un 5 en cien mil.

Según hemos indicado anteriormente, la relación superficie/volumen es muy distinta en los dos matraces utilizados, ya que uno de ellos contiene trozos de tubo de vidrio cuya superficie se ha calculado. Damos a continuación los datos correspondientes:

	Matraz A	Matraz A'
Superficie total	730 cm^2	5220 cm^2
Relación superficie/volumen	0,63	5,23

Por pesada con mercurio se determinó el volumen ocupado por el mercurio en el tubo en U cuando el menisco está enrasado con la punta de platino. Dicho volumen y el valor de la sección del tubo en U, se requieren para efectuar una corrección en la lectura de presión, pues, a consecuencia de la diferencia de dilataciones entre el mercurio y el vidrio, las alturas que alcanza el mercurio en las dos ramas de la U dejan de ser iguales en cuanto se enrasa a temperatura distinta de la del ambiente, a la cual se efectuó el primer enrase al encerrar la substancia en el matraz y fijar con ello al mismo tiempo la cantidad de mercurio contenido en la U.

El valor determinado para el volumen del matraz corresponde al volumen limitado por un menisco de agua cuyo vértice coincide con la punta de platino. Al encerrar un gas en el matraz con mercurio en la U, la superficie limitante es la del menisco convexo de mercurio con vértice en la mencionada punta y, por lo tanto, interviene un volumen ligeramente superior. La corrección, efectuada a partir de los datos contenidos en (22), importa sólo 0,09 cm^3, por lo que cualquier error ligero en la misma carece de importancia.

Medida de la presión.—El manómetro está constituído por dos tubos de 12 mm. de diámetro interior unidos en forma de U y perfectamente limpios con éter, sosa y mezcla crómica, al igual que todo el resto del aparato; en el Instituto Torres Quevedo se llenó con mercurio bidestilado, hirviendo éste en el vacío a medida que entraba en el manómetro. Además, para asegurar la bondad de la determinación de presión, la cámara barométrica se dejó, como indica la figura, en comunicación con las bombas de alto vacío, las cuales se ponen en marcha al realizar las medidas de presión. El grado de vacío se comprueba mediante el tubo de descarga E'.

La altura de los meniscos se determina con un catetómetro de alta precisión, construído por la «Société Genevoise», provisto de dos anteojos dotados de ocular con tornillo micrométrico. Una división del tornillo micrométrico corresponde, aproximadamente, a 0,003 mm. Para aumentar la seguridad de las medidas, no se ha empleado la regla de que va provisto el catetómetro, sino una regla patrón, procedente de la misma casa constructora, colocada verticalmente junto al manómetro.

Teniendo en cuenta que los dos tubos de este último son de igual sección, no hay que hacer corrección de capilaridad para los meniscos de mercurio.

Según hemos indicado antes, la medida de la presión exige el enrase previo
n la punta de platino del menisco de mercurio de la rama derecha del tubo
U. Antes de soldar el matraz al aparato, se realizaron ensayos comparati-
s acerca de la precisión que se alcanza mediante el enrase del menisco de
ercurio con el retículo del catetómetro, y la que se consigue mediante la
nta de platino. Resultó que la distancia mínima mercurio-platino para la
al todavía se observan separadas la punta y su imagen reflejada en la su-
rficie del menisco, corresponde a unas diez divisiones del tornillo micromé-
co del catetómetro. Por otra parte, hay que mover también unas diez divi-
nes dicho tornillo para llegar a distinguir claramente separados los hilos
o y móvil del ocular del anteojo del catetómetro. Como consecuencia, la pre-
ión del enrase es del orden de 0,03 mm.

La iluminación de los meniscos de mercurio del manómetro y del de la U
rrespondiente a la punta de platino, se efectúa mediante minúsculas lampa-
as eléctricas, colocadas detrás de los tubos, con una superficie opalina in-
puesta.

Para que la temperatura del mercurio del manómetro quede bien definida,
e se encuentra dentro de un baño de agua cuya circulación se mantiene
diante una pequeña bomba, con lo cual se asegura la uniformidad de la
nperatura en todo el manómetro. En la lectura de presión se efectúa una
rrección para tener en cuenta la temperatura de la regla y la del mercurio.
alizamos siempre varias determinaciones independientes de la presión y to-
amos la media, con lo que, para valores de la presión de unos 100 tor, resul-
una precisión en su medida del orden de un tres en diez mil, mayor, desde
go, a medida que la presión leída es más elevada (*).

Medida de la temperatura.—Ya hemos indicado que la constancia de la
sma se asegura mediante un baño de vapor de dobles paredes y que la tem-
ratura se determina con un termómetro de mercurio contrastado, graduado
décimas. Se obtiene una constancia en la temperatura superior a la media
cima de grado y, como las temperaturas a que se trabaja son del orden de
)° K, ello corresponde a un error aproximado del uno en diez mil, lo cual es
ficiente para nuestros fines. Se han empleado termómetros de la firma Sie-
rt-Kühn, sumergidos en el baño de vapor de tal modo que el bulbo quede muy
óximo al matraz de medida y que el menisco apenas sobresalga de la tapa
aquél, con lo que la corrección de columna no sumergida resulta enteramen-
despreciable.

En los ensayos hemos utilizado los siguientes líquidos para el baño: alcohol
lico, agua, alcohol amílico, esencia de trementina y anilina, que proporcio-
n, respectivamente, temperaturas de equilibrio de unos 75, 100, 130, 155 y
5 grados centígrados, para todas las cuales es completamente satisfactorio
funcionamiento del dispositivo.

(*) Redactada esta nota, llega a nuestras manos un recientísimo trabajo
los especialistas ingleses R. Whytlaw-Gray y N. Teich (24), referente a los
niscos de mercurio en las medidas de precisión en gases, cuya lectura nos
nfirma en la precisión indicada y en lo ilusorio de atribuir exactitud consi-
rablemente mayor a las determinaciones de presión en gases, de no emplearse
positivos muy especiales que en nuestro caso carecerían de objeto dados los
ores inherentes al conjunto del método en nuestras condiciones de trabajo,
puestas por las propiedades de las substancias a estudiar.

Medida de la masa.—Hemos empleado una balanza analítica de precisión Kayser & Sievers, con caja de pesas de la misma firma debidamente contrastada. Para comprobar experimentalmente la validez del procedimiento antes descrito para la determinación de la masa de la substancia problema, y que los errores procedentes de la pequeñísima cantidad de vapores de la misma que quedan en el interior de los tubos o adsorbidos en sus paredes caen dentro de los límites de error de la pesada, efectuamos la prueba de constancia de peso, que consiste en volver al recipiente F la substancia anteriormente destilada al tubo L y comprobar que el nuevo peso de F es igual al primitivo.

		Inicial	Final	Diferencia
1.ª Prueba...	1.ª Pesada...	$15{,}9236_5$	$15{,}9236_3$	
	2.ª »	—	$15{,}9236_3$	
	Promedio.....	$15{,}9236_5$	$15{,}9236_3$	$+0{,}0000_2$
2.ª Prueba...	1.ª Pesada...	$15{,}9242_7$	$15{,}9242_9$	$-0{,}0000_2$
3.ª Prueba...	1.ª Pesada...	$15{,}9244_5$	$15{,}9244_5$	
	2.ª »	$15{,}9244_2$	$15{,}9244_6$	
	Promedio.....	$15{,}9244_3$	$15{,}9244_5$	$-0{,}0000_2$
4.ª Prueba...	1.ª Pesada...	$15{,}9245_7$	$15{,}9246_0$	
	2.ª »	$15{,}9245_7$	$15{,}9245_5$	
	Promedio.....	$15{,}9245_7$	$15{,}9245_8$	$-0{,}0000_1$

Los números están expresados en gramos e indican las masas necesarias para equilibrar una tara constante de 50 gramos.

En las pruebas en las que se realizaron dos pesadas, después de la primera se volvió a limpiar con éter el cono del recipiente F para ver si se manifestaba influencia apreciable de esta operación.

Teniendo en cuenta que se suele emplear una muestra de substancia del orden de un gramo, la constancia en el peso es excelente y las diferencias de $0{,}0000_2$ son del orden del error que estimamos puede tener una pesada aislada con la balanza empleada por nosotros.

Este resultado elimina también cualquier objeción derivada de la existencia de llaves entre F y A y permite afirmar que el error en la determinación de la masa por el método propuesto es en cualquier caso inferior al uno en diez mil.

En suma, la precisión lograda en las determinaciones aisladas de presión, volumen, temperatura y masa, es tan grande, al menos, como la conseguida por los mejores especialistas antes citados en este género de investigaciones, lo que garantiza *a priori* la bondad de la metodología experimental descrita. La precisión alcanzada está de acuerdo con la atribuída por Hirschfelder, Mc Lure y Weeks en un reciente estudio (23) del conjunto de medidas disponibles de diversas procedencias.

PRUEBAS CON METANOL

Con objeto de comprobar el buen funcionamiento del aparato y la reproducibilidad de las medidas con él efectuadas, realizamos diversos ensayos previos con metanol. Elegimos esta substancia por resultar su purificación mucho más sencilla que la del ácido acético. El metanol utilizado fué el puro de la firma «UNQUINESA», obtenido por síntesis; se le rectificó cuidadosamente sobre cal viva para privarlo del agua que pudiese contener. En el cuadro siguiente se resumen los resultados obtenidos:

Volumen (cm^3)	Masa (g)	Temperatura (°K)	Presión (tor)	Peso molecular aparente
$1159,4_5$	$0,5618_8$	$349,8_2$	$328,0_8$	$32,2_3$
$1159,4_4$	$0,5559_3$	$349,4_3$	$324,1_6$	$32,2_8$
$1159,4_5$	$0,5559_3$	$349,8_2$	$324,7_2$	$32,2_2$
$1160,0_6$	$0,6763_1$	$370,8_7$	$419,8_0$	$32,1_2$
$1160,0_7$	$0,6763_1$	$371,0_4$	$419,8_5$	$32,1_3$
$1160,0_7$	$0,5618_8$	$371,2_2$	$349,7_8$	$32,0_6$
$1160,0_6$	$0,5559_5$	$370,7_6$	$345,6_5$	$32,0_6$

Debemos advertir que las medidas fueron realizadas sólo con el matraz A, por consiguiente, no se ha efectuado la corrección por adsorción en las paredes del mismo, por lo cual carecen aquéllas de valor absoluto. En cada caso se ha calculado el peso molecular aparente, lo cual permite comparar los resultados de dos medidas independientes realizadas con masas análogas de substancia y en condiciones semejantes de temperatura. Si varía la masa o la temperatura, debe variar dicho peso molecular aparente a consecuencia de la realidad del gas.

Los resultados obtenidos en estas determinaciones aisladas pueden considerarse como efectivamente satisfactorios para el objeto que se pretende y en las condiciones de trabajo de que se trata. Los resultados de la aplicación de la técnica descrita al estudio del ácido acético serán expuestos en una nota posterior.

Madrid, octubre de 1948.

Instituto de Química Física «A. de G. Rocasolano».
Sección de Química Física Pura.

BIBLIOGRAFIA

(1) Foz (O. R.), Vidal (J. M.): Anales Fís. y Quím., **43** (1947), 842.
(2) Schäfer (K.), Foz (O. R.): Anales Fís. y Quím., **38** (1942), 316. *Z. phys. Chem.* (B), **52** (1942), 299.
Foz (O. R.), Senent (S.): Anales Fís. y Quím., **39** (1943), 399.
Foz (O. R.), Colomina (M.), García Banda (J. F.): Id. **44** (1948), 1055.
(3) Fenton (T. M.), Garner (W. E.): *Journ. Chem. Soc.* (1930), 694.
(4) Ramsay (W.), Steele (B. D.): *Zs. physik. Chem.*, **44** (1900), 348.
(5) Drucker (K.), Ullmann (G.): *Zs. physik. Chem.*, **74** (1910), 567.
(6) Callendar (H. L.): *Proc. Roy. Soc.*, **50** (1892), 247.
(7) Eumorfopoulos (N.): *Proc. Roy. Soc.*, **81** (1908), 339.
(8) Henning (F.): *Temperaturmessung* (1915), 58.
(9) Bartels (B.), Eucken (A.): *Zs. physik. Chem.*, **98** (1921), 70.
(10) Eucken (A), Parts (A.): *Zs. physik. Chem.* (B), **20** (1933), 184.
(11) Schäfer (K.): *Zs. physik. Chem.* (B), **36** (1937), 85.
(12) Ramsperger (H. C.), Porter (C. W.): *J. Amer Chem. Soc.*, **48** (1926), 1267.
(13) Mac Dougall (F. H.): *J. Amer Chem. Soc.*, **58** (1936), 2585.
(14) Coolidge (A. S.): *J. Amer. Chem. Soc.*, **50** (1928), 2166.
(15) Eucken (A.), Meyer (L.): *Zs. physik. Chem.* (B), **5** (1929), 452.
(16) Wright (R. H.), Maass (O.): *Can. J. Research*, **5** (1931), 442.
(17) Alexander (E. A.), Lambert (J. D.): *Trans. Faraday Soc.*, **37** (1941), 421.
(18) Steurer (E.), Wolf (K. L.): *Zs. physik. Chem.* (B), **39** (1938), 101.
(19) Roper (E. E.): *J. Phys. Chem.*, **44** (1940), 835.
(20) Senent (S.), Vega (A. de), Banda (J. F. G.): Anales Fís. y Quím., **43** (1947), 539.
(21) Kohlrausch: *Praktische Physik*. 18.ª ed. (1943). Tom. I, pág. 223.
(22) *International Critical Tables* (1926), vol. I, pág. 72.
(23) Hirschfelder (J. O.), Mc. Lure (F. T.), Weeks (I. F.): *J. Chem. Phys.*, **10** (1942), 201.
(24) Whytlaw-Gray (R.), Teich (N.): *Trans. Faraday Soc.*, **44** (1948), 774.

102. APLICACIONES ANALITICAS DE LA VALORACION DE SALES FERROSAS EN PRESENCIA DE IONES SULFOCIANICOS. Nota IV. Sobre la volumetría del hierro en sus minerales y aleaciones, *por* F. BURRIEL MARTÍ y F. LUCENA CONDE.

SUMMARY

The determination of iron by reduction with titanous sulphate in the presence of sulphocyanide as an indicator and subsequent titration with dichromate, as shown in note I, has been studied with satisfactory results. The advantages and drawbacks of a previous reduction by stannous chloride are discussed. The method is applied to the analysis of several metals and alloys.

Siguiendo el estudio de las aplicaciones que en Química Analítica tiene la valoración del hierro (II) en presencia de sulfocianuro, presentamos una nueva volumetría en que el sulfocianuro actúa de indicador en una previa valoración, de modo análogo a como ocurría en la Nota anterior (4).

Los métodos volumétricos más comúnmente usados para la determinación del hierro (manganimetría, dicromatometría, cerimetría) se fundan en la oxidación de sales ferrosas a férricas, para lo cual es necesario disponer de una solución en que el hierro a determinar se encuentre cuantitativamente con valencia II; esto se consigue generalmente por medio de una previa reducción de una solución de hierro III. De los variados métodos existentes para efectuar esta reducción, uno de los más rápidos y cómodos es el que emplea cloruro estannoso como agente reductor. Este método, como es sabido, tiene el inconveniente de no poderse emplear en presencia de compuestos que coloreen, aunque sea ligeramente, la solución, y la relativa indeterminación del punto final de la reducción, lo que puede ocasionar la inutilización del trabajo.

A continuación presentamos un método similar, pero en el cual han sido eliminados todos los anteriores inconvenientes. Por lo demás, así como el método que emplea cloruro estannoso se realiza en medio clorhídrico, el que exponemos ha de practicarse en medio sulfúrico, cosa interesante en aquellos casos en que la solución férrica se obtiene por disolución sulfúrica o disgregación con bisulfato.

FUNDAMENTO

El reductor.—Como agente reductor empleamos el sulfato titanoso en disolución sulfúrica; este agente reacciona con los iones férricos según la conocida reacción

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ti^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot} + Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

base de los métodos titanométricos dada la facilidad con que transcurre y la buena perceptibilidad del punto final, sea potenciométricamente, sea empleando sulfocianuro como indicador. Sin embargo, nosotros nos apartamos de estos métodos en una cosa fundamental, ya que evita el principal inconveniente de la titanometría, cual es la facilidad con que el ión titanoso es oxidado por el oxígeno atmosférico, lo que obliga a guardar la solución fuera del contacto del aire a fin de que su factor tenga una mínima variación, y a realizar la valoración en una atmósfera inerte. En nuestro caso la solución titanosa no actúa como reactivo valorado, sino simplemente *como agente que realiza una reducción previa*, después de la cual valoramos con dicromato. Para esto nos basta tener una solución titanosa de concentración aproximada que equivale en su caso a la solución de cloruro estannoso. Un empleo análogo de la solución titanosa hemos encontrado en la bibliografía en la reducción del hierro empleando exceso de esa solución y una posterior valoración potenciométrica en la que se observa primero el salto $Ti^{\cdot\cdot\cdot}/Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ y después el salto $Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (1). Al emplear con este fin la solución titanosa proponemos un procedimiento de conservarla y usarla en atmósfera ordinaria que suprime sus principales inconvenientes, y que consiste en preparar una solución de sal titanosa o titánica y mantenerla en un frasco ordinario en cuyo fondo hay amalgama líquida de cinc. En estas condiciones la solución titanosa se oxida poco y además, agitándola unos segundos antes de usarla, aun en presencia de aire, casi todo el titanio pasa al estado de valencia tres. El que algo de titanio quede sin reducir no afecta en absoluto a las posteriores operaciones. Hemos de tener en cuenta que los iones cinc que pasan a la solución no nos perturban en absoluto en ningún momento.

Alter y Crouthamel (2) también emplean, en un trabajo sin publicar, la sal titanosa como reductor del Fe II, y eliminan el exceso

de Ti III mediante volumetría puliminar con un oxidante e índigo sulfonato como indicador.

El empleo del sulfato titanoso como agente reductor tiene una gran ventaja sobre el del cloruro estannoso, por tener aquél un potencial reductor muy superior al de éste (los potenciales normales son, respectivamente, —0,04 y +0,2 voltios), lo que permite reducir cuantitativamente al $Fe^{\cdots}$ aun cuando su poder oxidante sea disminuído por la presencia de iones sulfociánicos y aunque la relación $Fe^{\cdots}/Fe^{\cdot\cdot}$ sea tan pequeña como la que existe en las proximidades del final de la reducción, cosa que no ocurre a la sal estannosa. Al realizar esta reducción en presencia de sulfocianuro tenemos las siguientes ventajas:

1.° El punto final es muy claramente perceptible, mucho más que el que se presenta en la decoloración del cloruro férrico con cloruro estannoso.

2.° Debido a lo anterior se evita la adición de un exceso de reductor que hay que eliminar y que si es excesivo puede ocasionar la pérdida de la valoración.

3.° Dada la intensidad de color del $[(SCN)_6Fe]'''$ el viraje se ve incluso en presencia de otras coloraciones no demasiado intensas.

Como vemos, pues, el proceso reductor es, en líneas generales, el siguiente: a la solución férrica se añade sulfocianuro, con lo cual toma un intenso color rojo; desde una bureta ordinaria se deja caer solución de sulfato titanoso hasta decoloración. En este momento la solución contiene todo el hierro al estado ferroso en presencia de iones de cinc y de una cantidad equivalente o superior de iones titánicos.

La valoración.—En la solución así obtenida se valora el hierro con dicromato según el método expuesto en la nota I (3). Realmente hemos de tener presente que en este método nos encontramos en análogas condiciones al presentado en la nota III (4) para valorar mezclas de iones ferrosos y férricos, sin más que suponer que la concentración inicial en iones ferrosos es nula. Por lo cual nos limitamos a recalcar aquí la ventaja prácticamente importante de no necesitarse una solución valorada de titanio III. Como ya se indicó en la nota anterior, en esta valoración perturban los iones cloruro, cuya ausencia es fundamental en el método que exponemos. Confiamos, sin embargo, en poder resolver pronto esta dificultad.

PARTE EXPERIMENTAL

Operamos en las mismas condiciones que en la nota III, salvo la solución titanosa obtenida de la siguiente forma: Se prepara disolución aproximadamente 0,1 N, como allí se indica; 300 ml. de dicha solución se colocan en un frasco de 500 ml., provisto de tapón esmerilado, en el fondo del cual hay 500 gramos de amalgama líquida de cinc. Basta agitar unos quince segundos para que la solución, que toma un intenso color violáceo, haya sido reducida casi cuantitativamente.

Técnica operatoria.—En un matraz Erlenmeyer de 500 ml. se vierte un volumen determinado de la solución férrica a valorar; se acidula con 10 ml. de SO_4H_2 1:4 y se diluye hasta unos 300 ml. Añadimos con una probeta 10 ml. de SCNK 0,5 N e inmediatamente dejamos caer solución de sulfato titanoso acabada de colocar en una bureta ordinaria, gota a gota y agitando, hasta total decoloración. Con unas gotas de solución de sulfato férrico puede comprobarse que no se ha añadido exceso apreciable de Ti···. Se añade de un solo golpe, con una probeta, 10 ml. de solución de nitrato o sulfato mercúrico 0,5 M, 25 ml. SO_4H_2 1:4, 5 ml. de ácido fosfórico $d=1,75$ (o su equivalente de mezcla sulfúrico fosfórico), y 3 gotas de solución de difenilamina al 1 %, valorándose con dicromato hasta claro viraje. Se hace la corrección de indicador.

Siguiendo esta técnica hacemos las valoraciones cuyos resultados están en la siguiente tabla:

TABLA

Fe puesto g	$(SO_4)_3Ti_2$ ml.	$Cr_2O_7K_2$ 0,1 N ml.	Fe hallado g	Dif. g	Dif. %
0,0635	12,2	11,35	0,0634	—0,0001	—0,15
0,1059	20,8	18,94	0,1057	—0,0002	—0,18
0,1482	29,0	26,54	0,1482	—	—
0,1906	37,5	34,15	0,1907	+0,0001	+0,05
0,2329	46,0	41,74	0,2331	+0,0002	+0,09
0,2752	54,1	49,35	0,2756	+0,0004	+0,14

Los resultados de esta tabla confirman la gran exactitud del método que proponemos. Los ml. gastados de solución titanosa dan una idea aproximada de la concentración en hierro, lo que facilita la valoración con dicromato.

Crítica y aplicaciones del método.—El método estudiado tiene con respecto al que emplea cloruro estannoso la ventaja ya indicada de la mejor perceptibilidad del punto final. Como inconveniente se presenta la necesidad de realizar la valoración previa enmascaramiento del sulfocianuro. Sin embargo,

la complicación que esto supone es puramente aparente, ya que esto se consigue fácilmente con sólo añadir sal mercúrica, lo que equivale a la adición de cloruro mercúrico en la reducción con sal estannosa, con la ventaja de que en nuestro caso no se produce precipitación alguna. En todo caso la valoración con dicromato y difenilamina es más cómoda y exacta que la valoración por el método de Zinmermann-Reinhardt.

Por lo demás, la preparación de la solución de sulfato titanoso es sólo ligeramente más complicada que la del cloruro estannoso. Quizá la principal desventaja sea la dificultad de operar en presencia de cloruros, dificultad que confiamos en vencer próximamente.

En vista de todo lo cual consideramos que el método del cloruro estannoso es inferior al nuestro en todos aquellos casos en que al analizar un mineral o aleación, se obtenga una disolución sulfúrica de sal férrica, no pudiendo emplearse, de momento, nuestro método de una manera directa en aquellos casos en que se disponga de una solución clorhídrica, lo que soslayamos por ahora eliminando el cloruro, por ejemplo, evaporando con ácido sulfúrico.

Hemos aplicado el método a la determinación del hierro en un óxido férrico calcinado y en una fundición. Las muestras fueron tratadas según el método ordinario (5), y una vez obtenida la disolución sulfúrica se siguió operando según anteriormente hemos indicado. Los resultados fueron muy satisfactorios, con errores del orden del 0,1 %.

Laboratorios de Química Analítica de la Universidad de Madrid y del Instituto de Edafología del C. S. I. C. Octubre 1948.

BIBLIOGRAFIA

(1) E. Mislowitzer y W. Scheafer: *Biochem. Z.* 168 (1926), 203.

(2) Citado en «Adranced Cuantitative Analyse» de Willard y Dichl, p. 137, 1946, New York.

(3) F. Burriel y F. Lucena: An. Soc. Fís. Quím. (B), 44 (1948), 95.

(4) Id. ibid., 44 (1948), 1143.

(5) F. P. Treadwell: «Tratado de Química Analítica», II, Barcelona, 1943, página 534.

103. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE CARBONATOS Y SULFITOS. III. DETERMINACIONES CUANTITATIVAS GRAVIMETRICAS DE CARBONATOS. INVESTIGACIONES REALIZADAS EN MEDIOS HIDROALCOHOLICOS. SENSIBILIDAD DE LOS REACTIVOS. *a*) Determinaciones con Cl_2Ba, como precipitante. *b*) Con $(NO_3)_2Ba$. *c*) Con Cl_2Sr. *d*) Con Cl_2Ca, *por* TEÓFILO GASPAR Y ARNAL y ANGEL MATESANZ ROJO.

SUMMARY

The sensibility of the reaction which takes place between sodium carbonate and calcium chloride in water and alcohol-water (60 % 96° alcohol) media was studied; resulting.

In water: for 1 c. c. 0,000015 grs. calculated in $CaCO_3$.

In water alcohol: for 1 c. c. 0,0000041 grs. calculated in $CaCO_3$.

The sensibility of the reaction between sodium carbonate and strontium chloride in water and water-alcohol (60 % 96° alcohol) media was determined.

In water: for 1 c. c. 0,000011 grs. calculated in $SrCO_3$.

In alcohol-water: for 1 c. c. 0,0000024 grs. calculated in $SrCO_3$.

The sensibility of the reaction between sodium carbonate and barium chloride in water and alcohol-water (60 % 96°) media was determined; resulting.

In water: for 1 c. c. 0,00022 grs. calculated in $BaCO_3$.

In water-alcohol: for 1 c. c. 0,000047 grs. calculated in $BaCO_3$.

The study of the gravimetric quantitative determination of the carbonic ion of the sodium carbonate in alcohol-water medium (60 % 96° alcohol) was undertaken. $BaCl_2$ was employed as precipitating agent and the $BaCO_3$ obtained was transformed inte $BaSO_4$ heated to constant weight.

The precipitate obtained does not granulate well, but once a good filtration is achieved the results obtained are correct and the application of coefficients of correction is not necessary. The results obtained with samples of different sizes are proportional.

The study of the gravimetric quantitative determination of the carbonic ion of sodium carbonate was undertaken. Precipitation was achieved in water-alcohol medium (60 % 96° alcohol) with solutions of strontium chloride. The $SrCO_3$ precipitate was transformed into $SrCO_4$ heated to constant weight.

The precipitate granulates well and the results obtained are correct. The proportionality is satisfactory.

The study of the gravimetric quantitative determination of the carbonic ion of sodium carbonate precipitated in water-alcohol medium (10 % 96° alcohol) was undertaken. $CaCl_2$ was emplcoyed as precipitating agent and the $CaCO_3$ obtained was transformed into $CaSO_4$ which is weighed after heating to constant weight.

The precipitate granulates well and the results obtained are correct. The use of proportionality factors is, therefore, not necessary.

The use of $Ba(NO_3)_2$ in place of $BaCl_2$ did not reveal important modifications.

An alcohol concentration of over 60 % results in precipitates which do not granulate well.

Due to ease of filtration the chlorides of strontium and calcium are recommended as precipitating agents.

The advantages obtained with this procedure employed in the gravimetric quantitative determination of the carbonic ion are very interesting.

Siguiendo técnicas de uno de nosotros (T. Gaspar y Arnal) y que ya hemos aplicado en otros trabajos, en el presente estudio, presentamos los resultados obtenidos en las determinaciones cuantitativas gravimétricas de carbonatos, sustituyendo los medios acuosos por medios hidroalcohólicos, habiendo obtenido resultados satisfactorios.

Empezaremos por exponer la sensibilidad de las reacciones de precipitación de los carbonatos alcalinos por los iones alcalino-térreos en los medios acuoso e hidroalcohólicos ensayados.

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE DETERMINAR LA SENSIBILIDAD DEL Cl_2Ca COMO PRECIPITANTE DE LOS CARBONATOS ALCALINOS (EL DE SODIO)

En medio acuoso:

Por 1 c. c. 0,000015 gr., calculada en CO_3Ca
0,000009 » » » $CO_3^=$
0,0000066 » » » CO_2

En medio hidroalcohólico al 60 % de alcohol de 96°:

Por 1 c. c. 0,0000041 gr., calculada en CO_3Ca
0,0000024 » » » $CO_3^=$
0,0000018 » » » CO_2

DETERMINACION DE LA SENSIBILIDAD, CON Cl_2Sr COMO PRECIPITANTE

En medio acuoso resultó:

Por 1 c. c. 0,000011 gr., calculada en CO_3Sr
0,0000044 » » » $CO_3^=$
0,0000032 » » » CO_2

En medio hidroalcohólico al 60 % fué:

Por 1 c. c. 0,0000024 gr., calculada en CO_3Sr
0,0000009 » » » $CO_3^=$
0,0000007 » » » CO_2

DETERMINACION DE LA SENSIBILIDAD, CON Cl_2Ba COMO PRECIPITANTE

En medio acuoso resultó:

Por 1 c. c. 0,000022 gr., calculada en CO_3Ba
0,0000068 » » » $CO_3^=$
0,0000048 » » » CO_2

En medio hidroalcohólico al 60 % de alcohol de 96° fué:

Por 1 c. c. 0,0000047 gr., calculada en CO_3Ba
0,0000014 » » » $CO_3^=$
0,0000010 » » » CO_2

SOLUBILIDAD DE LOS REACTIVOS EN MEZCLAS HIDROALCOHOLICAS

Los reactivos Cl_2Ba, $(No_3)_2Ba$, Cl_2Sr y Cl_2Ca son muy solubles a las concentraciones empleadas en los distintos medios hidroalcohólicos que se han ensayado.

El Co_3Na_2 no es tan soluble: 1 c. c. de solución, al 12,5 ‰, permanece en solución, al agregar 1-2 y hasta 3 c. c. de alcohol, pero con 4 c. c. se precipita en abundancia. Por tanto, para que permanezca solubilizado en concentraciones moderadas precisa que el medio hidroalcohólico no exceda del 75 % de alcohol.

PRECIPITACION Y FILTRACION

Los ensayos se han hecho con cantidades de disolventes y reactivos, en proporciones que son aproximadamente 1/10 de las del trabajo normal.

Resumen de los ensayos previos:

Reactivos precipitantes:
- Cl_2Ba fríos,
- $(NO_3)_2Ba$ calientes,
- Cl_2Ca en medio acuoso y
- Cl_2Sr en medio hidroalcohólico.

Formas de precipitar y filtrar:
1.º En frío.
2.º Calentando antes.
3.º Calentando antes y después.
y también el precipitante.
4.º Calentando antes y después
5.º Empleando filtro doble.

Operando como queda indicado se tiene:

1.º Que resultan filtrados más deficientes, en la separación de los precipitados obtenidos, en forma de compuestos báricos, singularmente cuando se ha hecho la reacción, con el Cl_2Ba.

2.º Que las filtraciones se hacen en malas condiciones cuando las precipitaciones se hacen en frío.

3.º Que las concentraciones hidroalcohólicas superiores al 60 % perjudican las filtraciones.

4.º Que se tiene gran ventaja, realizando las precipitaciones en caliente (al b. m.) y prolongando la acción del calor durante un corto tiempo y empleando, para la filtración, filtro doble, y

5.º Que se obtiene una mejor granulación, empleando el reactivo precipitante en solución hidroalcohólica y calentándole previamente.

DETERMINACIONES EMPLEANDO EL Cl_2Ba, EN MEDIO HIDROALCOHOLICO

El medio hidroalcohólico utilizado es el de 60 %, en volumen de alcohol de 96º.

La técnica seguida al principio fué la misma que la de en medio acuoso, lentando al b. m. antes y después de la precipitación.

En el siguiente cuadro se ponen también los volúmenes de lavados L los resultados de las muestras menores (10 c. c. P_{10}, se relacionan con las 20 c. c. ($2P_{10}$), para tener una orientación, de la magnitud de los errores sibles.

1.ª serie			2.ª serie		
P_{20}	L	P_{20}	P_{20}	L	P_{20}
0,5748	80 c. c.	0,5748	0,5557	104 c. c.	0,5557
0,5865	79 c. c.	0,5865	0,5595	106 c. c.	0,5495
P_{10}		$2P_{10}$	P_{10}		$2P_{10}$
0,2889	69 c. c.	0,5778	0,2808	53 c. c.	0,5616
0,2853	73 c. c.	0,5706	0,2804	61 c. c.	0,5608

Estos resultados desiguales y altos fueron debidos a lavados defectuosos.

El precipitado, si se deja secar, interrumpiendo los lavados, se hace fácilente compacto, formando costras, siendo ya muy difícil eliminar las sales globadas en la masa, pues el líquido de lavado pasa por las fisuras y no netra en ellas. Los lavados deben hacerse sin interrupción y empleando líquis calientes.

Si se trabaja en frío, son necesarios cinco o seis lavados, reduciéndose a atro o cinco, operando en caliente. La comprobación de los lavados se hizo vestigando el ión cloro con soluciones de nitrato de plata. Como es natural, ra hacer la investigación, conviene diluir con agua los filtrados hidroalcohócos, pues en caso contrario, los precipitados se originan más lentamente ando existen pequeñas cantidades de ión cloro.

SEGUNDAS SERIES DE DETERMINACIONES. RESULTADOS

1.ª		2.ª		3.ª	
P_{20}	P_{20}	P_{20}	P_{20}	P_{20}	P_{20}
0,5453	0,5453	0,5469	0,5469	0,5461	0,5461
0,5446	0,5446	0,5457	0,5457	0,5472	0,5472
P_{10}	$2P_{10}$	P_{10}	$2P_{10}$	P_{10}	$2P_{10}$
0,2717	0,5434	0,2734	0,5460	0,2739	0,5478
0,2729	0,5458	0,2727	0,5454	0,2731	0,5472

En los siguientes cuadros se ponen, además, los volúmenes de lavado L. pleados en cada determinación.

1.ª			5.ª		
P_{20}	L	P_{20}	P_{20}	L	P_{20}
0,5477	91 c. c.	0,5477	0,5501	73 c. c.	0,5501
0,5475	79 c. c.	0,5475	0,5473	87 c. c.	0,5473
P_{10}		$2P_{10}$	P_{10}		$2P_{10}$
0,2744	80 c. c.	0,5488	0,2740	91 c. c.	0,5480
0,2735	83 c. c.	0,5470	0,2733	80 c. c.	0,5466
P_5		$4P_5$	P_5		$4P_5$
0,1366	69 c. c.	0,5464	0,1364	69 c. c.	0,5456
0,1361	76 c. c.	0,5484	0,1370	77 c. c.	0,5480

En las 1.ª, 3.ª y 5.ª series se utilizó, como precipitante, una solución de Cl_2Ba y en las 2.ª y 4.ª otra de $(NO_3)_2Ba$, sin que existan diferencias apreciables. Todas las determinaciones acusan un ligero incremento de peso, en relación con los de las verificadas en medio acuoso, con una mayor proporcionalidad, que mejora la concordancia, entre los resultados, de las muestras mayores y menores, como se marca en las segundas columnas de valores referidos a 20 c. c. cumpliéndose:

$$P_{20} \simeq 2\,P_{10} \simeq 4\,P_5$$

Se han suprimido, casi totalmente, prácticamente, las pérdidas por solubilidad en los lavados, hecho éste de tanta importancia, que hace al método cuantitativo, siendo innecesarios los cálculos y correcciones pertinentes. También queda confirmada la menor solubilidad del carbonato bárico, en el medio hidroalcohólico.

DETERMINACIONES EMPLEANDO EL Cl_2Sr EN MEDIO HIDROALCOHOLICO

La técnica y las características del método son completamente idénticas a las de la precipitación con Cl_2Ba.

En los cuadros siguientes se dan también los volúmenes de lavados L y las muestras de 10 c. c. (P_{10}) se refieren, comparativamente, a las de 20 c. c. ($2P_{10}$).

1.ª *serie*			2.ª *serie*		
P_{20}	L	P_{20}	P_{20}	L	P_{20}
0,4349	103 c. c.	0,4349	0,4331	93 c. c.	0,4331
0,4351	93 c. c.	0,4351	0,4328	98 c. c.	0,4328
P_{10}		$2P_{10}$	P_{10}		$2P_{10}$
0,2174	74 c. c.	0,4348	0,2167	78 c. c.	0,4334
0,2169	69 c. c.	0,4338	0,2158	81 c. c.	0,4316

Como se ve, los resultados son claramente concordantes, por lo que se pue- escribir: $P_{20} \simeq 2P_{10}$.

DETERMINACIONES EMPLEANDO EL Cl_2Ca EN MEDIO HIDROALCOHOLICO

Respecto a la técnica, nos remitimos a lo dicho en los casos anteriores.

1.ª serie		2.ª serie	
P_{20}	P_{20}	P_{20}	P_{20}
0,3241	0,3241	0,3227	0,3227
0,3235	0,3235	0,3218	0,3218
P_{10}	$2P_{10}$	P_{10}	$2P_{10}$
0,1618	0,3236	0,1611	0,3222
0,1622	0,3244	0,1610	0,3220

En las determinaciones con soluciones de Cl_2Ca se advierte que al descom- ner el CO_3Ca con los ácidos diluídos, y luego sulfatar, agregando SO_4H_2 ncentrado, la precipitación es lenta, pero luego, al formarse el SO_4Ca hidra- do, se solidifica casi toda la masa. Ello hace más difícil la eliminación del ua y los ácidos en exceso. Es imprescindible verificar la evaporación cuida- samente, regulando la temperatura y con los crisoles protegidos, para evitar e, si hay proyecciones, salgan partículas al exterior.

En todo lo demás, proporcionalidad y exactitud de las determinaciones, se emejan a las obtenidas con Ba^{++} y Sr^{++}.

Para poder apreciar mejor la corrección de los resultados utilizando la téc- a que propugnamos, no deben olvidarse las siguientes relaciones:

Las referentes al ión bario, como precipitante, son:

$$a) \quad \frac{SO_4Ba}{CO_3Na_2} = \frac{233,92}{106,00} = 2,207$$

$$b) \quad \frac{SO_4Ba}{CO_3^{=}} = \frac{233,92}{60,01} = 3,898$$

$$c) \quad \frac{SO_4Ba}{CO_2} = \frac{233,92}{44,01} = 5,315$$

Las referentes al ión estroncio, como precipitante, son:

$$a) \quad \frac{SO_4Sr}{CO_3Na_2} = \frac{183,69}{106,00} = 1,733$$

$$b) \quad \frac{SO_4Sr}{CO_3^{=}} = \frac{183.69}{60.01} = 3,0615$$

$$c) \quad \frac{SO_4Sr}{CO_2} = \frac{183,69}{44,01} = 4,175$$

Las referentes al ión calcio, como precipitante, son:

$$a) \quad \frac{SO_4Ca}{CO_3Na_2} = \frac{136,14}{106,00} = 1,284$$

$$b) \quad \frac{SO_4Ca}{CO_3^{=}} = \frac{136,14}{60,01} = 2,423$$

$$c) \quad \frac{SO_4Ca}{CO_2} = \frac{136,14}{44,01} = 3,094$$

CONCLUSIONES

1.ª Se ha determinado la sensibilidad de la reacción entre el carbonato sódico y el cloruro cálcico, en medios acuoso e hidroalcohólico, al 60 % de alcohol de 96°, resultando:

En medio acuoso: por 1 c.c. 0,000015 grs. calculada en CO_3Ca.

En medio hidroalcohólico: por 1 c.c. 0,0000041 grs. calculada en CO_3Ca.

2.ª Se ha determinado la sensibilidad de la reacción entre el carbonato sódico y el cloruro de estroncio, en medios acuoso e hidroalcohólico, al 60 % de alcohol de 96°, resultando:

En medio acuoso: por 1 c.c. 0,000011 grs. calculada en CO_3Sr.

En medio hidroalcohólico: por 1 c.c. 0,0000024 grs. calculada en CO_3Sr.

3.ª Se ha determinado la sensibilidad de la reacción entre el carbonato sódico y el cloruro bárico, en medios acuoso e hidroalcohólico, al 60 % de alcohol de 96°, resultando:

En medio acuoso: por 1 c.c. 0,000022 grs. calculada en CO_3Ba.

En medio hidroalcohólico: por 1 c.c. 0,0000047 grs. calculada en CO_3Ba.

4.ª Se ha hecho el estudio de la determinación cuantitativa gravimétrica del ión carbónico, del carbonato sódico, en medio hidroalcohólico del 60 % de alchol de 96°, utilizando como precipitante disoluciones de Cl_2Ba, transformando el precipitado obtenido CO_3Ba en SO_4Ba, que se pesa después de calcinado hasta pesada constante.

5.ª El precipitado obtenido granula mal, pero lograda una buena filtración, los resultados son correctos y no hace falta aplicar coeficientes de corrección, siendo proporcionales los resultados obtenidos con muestras de distinta magnitud.

6.ª Se ha hecho el estudio de la determinación cuantitativa gra-imétrica del ión carbónico, del carbonato sódico, precipitando, en edio hidroalcohólico al 60 % de alcohol de 96°, con disoluciones e cloruro de estroncio, transformando el precipitado obtenido CO_3Sr en SO_4Sr, que se pesa después de calcinado, hasta pesada onstante.

7.ª La granulación del precipitado obtenido es buena y los re-ultados obtenidos son correctos, como lo demuestra la proporcio-alidad lograda.

8.ª Se ha hecho el estudio de la determinación cuantitativa gra-imétrica del ión carbónico, del carbonato sódico, precipitando, en edio hidroalcohólico del 60 % de alcohol de 96°, con disoluciones e cloruro cálcico, y transformando el precipitado obtenido CO_3Ca n SO_4Ca, que se pesa después de calcinado, hasta pesada cons-nte.

9.ª El precipitado granula bien y los resultados son correctos, or lo que no hay necesidad de utilizar factores de proporcionalidad.

10.ª El empleo del $(NO_3)_2Ba$, en lugar del Cl_2Ba, no ha seña-do modificación importante.

11.ª No debe rebasarse una concentración alcohólica superior l 60 % de alcohol de 96°, porque entonces los precipitados obteni-os en general granulan mal, y

12.ª Por la facilidad de la filtración son más recomendables, ara la precipitación, el cloruro de estroncio o el cloruro cálcico.

Sección de Química Inorgánica del Instituto «Alonso Barba». Universidad de Valladolid.

104. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE CARBONATOS Y SULFITOS. IV. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS DETERMINACIONES CUANTITATIVAS GRAVIMETRICAS DE LOS IONES BARIO, ESTRONCIO Y CALCIO, UTILIZANDO COMO PRECIPITANTE EN MEDIOS HIDROALCOHOLICOS, SULFITOS Y CARBONATOS, *por* TEÓFILO GASPAR ARNAL *y* ANGEL MATESANZ ROJO.

SUMMARY

The results obtained in our previous paper, have enabled us to proceed with success in the gravimetric quantitative determination of the alkaline-earth ions.

The gravimetric quantitative determination of the barium ion has been studied. The $BaCO_3$ precipitate obtained, precipitating with sodium carbonate solution in a water-alcohol medium, is transformed into $BaSO_4$ which is heated to constant weight.

The results obtained are correct.

$SrCO_3$ has been precipitated with sodium carbonate in a water-alcohol medium (60 % 96° alcohol). The $SrCO_3$ precipitate is transformed into $SrSO_4$ which is weighed after heating to constant weight.

The results obtained are correct.

$CaCO_3$ was precipitated with sodium carbonato in an alcohol-water medium (60 % alcohol of 90°). The $CaCO_3$ precipitate is transformed into $CaSO_4$ which is weighed after heating to constant weight.

The results obtained are correct.

A comparative study of the quantitative gravimetric determinations of the strontium, barium and calcium ions in the form of their carbonates and sulphites with subsequent transformation into their sulphates was undertaken. Although the results check satisfatorily, they are slightly higher in the case of the sulphites.

It seems that the gravimetric quantitative determination of the barium, calcium and strontium ions gives better results precipitating the carbonates and sulphites (which are then transformed into sulphates) than in the case of direct precipitation by sulphuric acid or soluble sulphates.

Al iniciar este trabajo debemos hacer recuerdo que las determinaciones de los iones calcio, estroncio y bario, precipitándolos con soluciones de carbonato amónico, en medio acuoso amoniacal, fueron propugnadas por Remigio Fresenius en 1875 (1).

Las referencias de estas precipitaciones son escasas.

También diremos que Peters (2) precipitaba el bario al estado de oxalato y transformaba éste en carbonato bárico, con el que hacía la gravimetría.

PARTE EXPERIMENTAL

Dados los resultados satisfactorios, obtenidos en las determinaciones gravimétricas hechas, del ión carbónico, del carbonato sódico, precipitándolo en medios hidroalcohólicos con soluciones de sales de bario, de estroncio y de calcio, pensamos en hacer las determinaciones inversas, o sea, las de los iones alcalinotérreos, utilizando como reactivo precipitante el carbonato sódico en solución, también en medios hidroalcohólicos.

Los ensayos previos resultaron favorables, y, como ya uno de nosotros (T. Gaspar y Arnal), en colaboración con J. M. Poggio, habían puesto de manifiesto, las ventajas de las determinaciones de dichos elementos, precipitándolos de las soluciones que contenían a algunos de sus compuestos, por el sulfito sódico, en medios hidroalcohólicos y transformando, los precipitados obtenidos, después de filtrar, etc., en los sulfatos respectivos, hemos estimado conveniente, para una mejor modulación de las conclusiones a obtener, hacer determinaciones gravimétricas comparativas de los iones calcio, estroncio y bario, utilizando como reactivos precipitantes soluciones de carbonato sódico, por un lado, y, por otro, de sulfito sódico.

Repetiremos que en los dos procedimientos, los sulfitos o carbonatos alcalino-térreos precipitados se transforman, con SO_4H_2, en sulfatos, que se calcinan y pesan.

En la precipitación con sulfito sódico hemos utilizado, también, la fenolftaleína como indicador.

La técnica de precipitaciones de dichos iones al estado de sulfitos tiene una ventaja inicial, de que la sulfatación se hace directamente con SO_4H_2 y no es necesaria, por tanto, la evaporación de otros ácidos diluídos.

Es un hecho, que se debe indicar, el que los dediles de los agitadores de vidrio se reblandecen y a veces dan coloraciones o quedan partículas. En las disoluciones hidroalcohólicas que contienen sales alcalino-térreas, especialmente de calcio, el hecho apuntado tiene cierto realce, sobre todo a la temperatura del baño maría. Por lo que es conveniente no utilizar los mencionados dediles hasta después de separar los vasos de precipitado del b. m.

Para comparar mejor, se realizaron las determinaciones por series de a cuatro: dos, por precipitación con SO_3Na_2 (una, de 10 c. c., y otra, de 20 c. c.) de solución de sal alcalino-térrea, y otras dos, por precipitación con CO_3Na_2 también una de 10 c. c. y otra de 20 c. c. de la misma sal).

Las sales empleadas fueron: Cl_2Ba; Cl_2Sr y Cl_2Ca.

RESULTADOS OBTENIDOS

Determinaciones de Ba^{++}

	Volumen de solución de Cl_2Ba	Precipitación con CO_3Na_2	Precipitación con SO_3Na_2
		Pesos del SO_4Ba	
1.ª Serie.....	10 c. c.	0,1598 gr.	0,1556 gr.
	20 c. c.	0,3178 gr.	0,3196 gr.
2.ª Serie.....	10 c. c.	0,1509 gr.	0,1513 gr.
	20 c. c.	0,3015 gr.	0,3018 gr.
3.ª Serie.....	10 c. c.	0,1506 gr.	0,1505 gr.
	20 c. c.	0,3023 gr.	0,3021 gr.
4.ª Serie.....	10 c. c.	0,1511 gr.	0,1510 gr.
	20 c. c.	0,3017 gr.	0,3025 gr.

Determinaciones de Sr^{++}

	Volumen de solución de Cl_2Sr	Precipitación con CO_3Na_2	Precipitación con SO_3Na_2
		Pesos del SO_4Sr	
1.ª Serie.....	10 c. c.	0,3231 gr.	0,3245 gr.
	20 c. c.	0,6469 gr.	0,6506 gr.
2.ª Serie.....	10 c. c.	0,3221 gr.	0,3238 gr.
	20 c. c.	0,6453 gr.	0,6474 gr.
3.ª Serie.....	10 c. c.	0,3236 gr.	0,3241 gr.
	20 c. c.	0,6465 gr.	0,6479 gr.

Determinaciones de Ca^{++}

	Volumen de solución de Cl_2Ca	Precipitación con CO_3Na_2	Precipitación con SO_3Na_2
		Pesos del SO_4Ca	
1.ª Serie.....	10 c. c.	0,2355 gr.	0,2358 gr.
	20 c. c.	0,4710 gr.	0,4724 gr.
2.ª Serie.....	10 c. c.	0,2348 gr.	0,2351 gr.
	20 c. c.	0,4701 gr.	0,4719 gr.

En general, se deduce que la precipitación con el SO_3Na_2 en solución da resultados ligeramente más altos que cuando se utiliza la de CO_3Na_2, sobre todo en los casos de estroncio y calcio.

Determinaciones de contraste

Al mismo tiempo que las determinaciones anteriores, se hicieron otras con SO_4H_2 diluído, en medio acuoso, del Ba^{++}, y en medio hidroalcohólico al 70 %, del Sr^{++} y del Ca^{++}.

También se hizo una del Ca^{++}, precipitando con oxalato amónico, y haciendo la manganimetría del ácido oxálico obtenido del oxalato cálcico con ácido sulfúrico en la forma ya conocida.

Por otra parte, se hicieron varias determinaciones, poniendo directamente sobre los crisoles muestras de 10 c. c. de las soluciones de Cl_2Ba, Cl_2Sr y Cl_2Ca, valoradas antes, que se trataron en el mismo crisol, con SO_4H_2 en exceso. Después de evaporar el agua y ClH en la estufa se expulsó el SO_4H_2 en exceso en baño de arena, hasta eliminación de humos. Por último se calcinaron los sulfatos y se pesaron.

Por este procedimiento no hay pérdidas. Tan sólo es posible algún ligero umento de peso por impurezas que pudieran tener las sales, pero se operó on reactivos de garantía, en los que no se apreciaron impurezas.

En el cuadro que sigue se exponen en dos columnas los resultados obtenidos.

Disolución a precipitar	Precipitación con SO_4H_2	Sulfatación directa en crisol	
) c. c. de Cl_2Ba	0,1498 gr.	0,1518 gr.	Pesos del SO_4Ba obtenidos
) c. c. de CL_2Ba	0,1504 gr.	0,1507 gr.	
) c. c. de Cl_2Sr	0,3234 gr.	0,3339 gr.	Pesos del SO_4Sr obtenidos
) c. c. de CL_2Sr	0,3239 gr.	0,3343 gr.	
) c. c. de CL_2Ca	0,2330 gr.	0,2349 gr.	Pesos del SO_4Ca obtenidos
) c. c. de Cl_2Ca	0,2334 gr.	0,2352 gr.	

En la determinación de Ca^{++} por permanganimetría se obtuvo, para 10 c. c. e la solución de Cl_2Ca, 0,0696 gr. de Ca, que representa, en SO_4Ca, teóricaente, 0,2352 gr.

De todos estos valores y de los anteriores se pone una tabla, en la que omparativamente se pueden ver los valores medios obtenidos por los diversos rocedimientos ensayados.

10 c. c.	Prec. con CO_3Na_1	Prec. con SO_3Na_2	Prec. con SO_4H_2	Sulfatación directa en crisol
Cl_2Ba	0,1509	0,1510	0,1501	0,1512
Cl_2Sr	0,3230	0,3238	0,3237	0,3241
Cl_2Ca	0,2352	0,2354	0,2332	0,2351
» según permanganimetría y cálculos				0,2352

En la tabla se ve una concordancia muy satisfactoria que pone de manifies- la bondad de los dos métodos comparados y, con cierto realce, sobre las recipitaciones hechas con SO_4H_2.

CONCLUSIONES

1.ª Se ha hecho el estudio de la determinación cuantitativa gra- imétrica del ión bario, precipitando, en medio hidroalcohólico, con isoluciones de carbonato sódico, transformando el precipitado ob-

tenido CO_3Ba en SO_4Ba, que se pesa, después de calcinado, hasta pesada constante.

Los resultados obtenidos son correctos.

2.ª Se ha hecho la determinación cuantitativa gravimétrica del ión estroncio, precipitando, en medio hidroalcohólico del 60 % de alcohol de 96°, con disoluciones de carbonato sódico, transformando el precipitado obtenido CO_3Sr en SO_4Sr, que se pesa, después de calcinado, hasta pesada constante.

Los resultados obtenidos son correctos.

3.ª Se ha hecho la determinación cuantitativa gravimétrica del ión calcio, precipitando, en medio hidroalcohólico del 60 % de alcohol de 96°, con disoluciones de carbonato sódico, transformando el precipitado obtenido CO_3Ca en SO_4Ca, que se pesa, después de calcinado, hasta pesada constante.

Los resultados obtenidos son correctos; y

4.ª Se ha hecho un estudio comparativo entre las determinaciones cuantitativas gravimétricas de los iones bario, estroncio y calcio, precipitados al estado de sus carbonatos respectivos, con las precipitaciones que originan sulfitos, y transformándolos, en todos los casos, en sus sulfatos, habiéndose encontrado una concordancia satisfactoria entre ellos, más los resultados de las precipitaciones con sulfito sódico, son, en general, ligeramente más elevados.

Parece son más recomendables las determinaciones cuantitativas gravimétricas de los iones alcalino-térreos, precipitándolos previamente al estado de carbonatos o de sulfitos, que la realización de la precipitación directa por el ácido sulfúrico o por sulfatos solubles.

Sección de Química Inorgánica del Instituto «Alonso Barba». Universidad de Valladolid.

BIBLIOGRAFIA

(1) FRESENIUS, R.: «Anleitung sur quantitativen Chemischen Analyse», 1875.
(2) PETERS: *Ch. A. Am. Soc.*, 1901.

05. ACERCA DE LOS ψ-ESTERES o-DICARBONICOS. UNA REACCION DIFERENCIAL CON LOS ESTERES ISOMEROS NORMALES, *por* JOSÉ PASCUAL *y* MANUEL BALLESTER.

SUMMARY

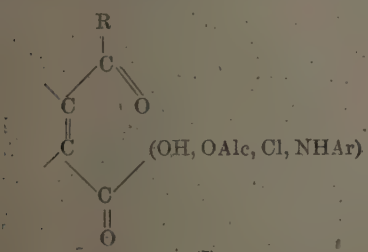
Despite the fact that application of heat usually determins isomerization of the ψ-esters of the o-dicarboxylic acids, we have found that the ψ-methyl phtalate could be destilled at reduced pressure (0,2 mm.). This observation may be of possible interest in the preparation of compounds of this type.

We have found in aniline a reagent which allows a differentiation between the ψ-forms and the n-forms of the aliphatic esters of o-dicarboxylic acids. The ψ-form, as opposed to the n-form, gives with aniline, at 100 C, the corresponding crystalline anil.

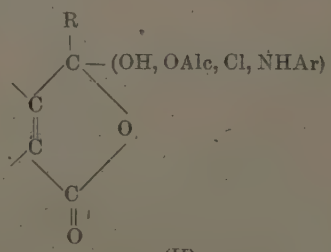
Cuando se procede en los ácidos γ-carbonílicos a la obtención de derivados, por ejemplo ésteres, cloruros o anilidas, aparecen con frecuencia representantes de dos series diferentes de compuestos; muchas veces resultan incluso pares de isómeros, uno de cada serie, siendo uno más estable y revertiendo a él, por la acción del calor o de los agentes químicos, el compañero. Incluso en algún caso extremo la dualidad de series parece extenderse a los compuestos ionizables, el ácido o sus sales, si bien deja de manifestarse en los productos ionizados (1).

Los ácidos γ-carbonílicos que dan el material casi exclusivo para el estudio del fenómeno que nos ocupa, son aquellos que tienen un doble enlace en α, β, y particularmente los aromáticos con un grupo carbonilo (aldehídico, cetónico o ácido) en o- respecto de un carboxilo sentado en el anillo.

Los compuestos (I) de una de las series continúan teniendo el grupo carbonilo inalterado, mientras los



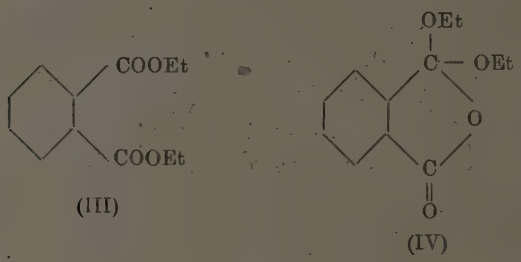
(I)



(II)

de la otra, (II), derivan de una oxilactona.

A los derivados oxilactónicos se les designa frecuentemente como derivados ψ, denominación propuesta por uno de los investigadores que se ocuparon repetidamente de los ácidos o-áldehídicos, R. Wegscheider, al encontrar en 1892 (2) el primer par de esteres isómeros de uno de tales ácidos, a saber, los metílicos del ácido opiánico (3). Para los derivados de los ácidos o-dicarbónicos también cabe una nomenclatura que considera el hecho frecuente de ser simétrica o asimétrica la fórmula de los derivados; por ejemplo:



(III) (IV)

Circunscribiéndonos a los esteres de los ácidos o-dicarbónicos, C Graebe (4), en 1883, obtuvo por primera vez un par de esteres isómeros, los etílicos del ácido tetracloroftálico, siendo también el primer caso de isomería de esteres de todos los ácidos γ-carbonílicos (5).

Los principales trabajos sobre ψ-esteres o-dicarbónicos se deben a A. Kirpal y colaboradores (6), (7) y (8). Nosotros, con motivo de otras experiencias, hemos preparado algunos ψ-esteres, y aún hemos descrito por primera vez el ψ-dimetilester tetracloroftálico (9).

Los esteres ψ son menos estables que los normales, a los que pasan por la acción de los ácidos y de los álcalis en solución alcohólica (8).

También hay que tener cuidado, al trabajar los ψ-esteres, con la temperatura, pues la elevación de la misma puede isomerizarlos igualmente. Por ejemplo, en los trabajos de Kirpal se consigna que el ψ-dietilester hemipínico pasa al normal a su temperatura de ebullición (6), y que el ψ-dimetilester ftálico sufre transformación análoga antes de hervir (8).

En nuestros aludidos trabajos con los ψ-esteres ftálicos pudimos hacer una observación referente a su estabilidad térmica que puede ser de algún interés en su preparación.

En efecto, el ψ-dimetilester ftálico resiste sin isomerizarse, o alterándose poco, una temperatura moderadamente alta, permitiendo recuperarlo por destilación de una mezcla que lo contenía, a la presión de 0,2 mm., habiendo llegado el baño de aceite en que se hacía la operación a unos 200°.

Tampoco se altera el ψ-dietilester tetracloroftálico después de hervir una disolución de 1 g. de producto, 0,2 g. de dinitrilo malónico y 5 ml. de anhídrido acético durante una hora, en baño de aceite, ni tampoco cuando después se eliminaron al vacío los demás productos, llegando el baño a los 180°.

Así, pues, ha de ser posible hacer separaciones por destilación de estos productos cuando aparecen mezclados con otros que se formen simultáneamente al prepararlos, siempre que se hagan las destilaciones a una presión suficientemente reducida.

De mayor interés en la química de los ψ-esteres ftálicos nos parece otro resultado a que hemos llegado.

Al intentar completar la serie de los ψ-esteres ftálicos con la preparación del ψ-dietilester ftálico, sustancia de la cual se ocupará uno de nosotros más adelante, nos fué conveniente encontrar un reactivo diferencial de los ψ- y los n-esteres ftálicos, sustituídos o no en el anillo.

Creemos haberlo encontrado en la anilina, siempre que el ψ-ester lo sea de radical alcohilo.

Calentando a baño maría una mezcla de anilina y ψ-dimetilester tetracloroftálico, se convierte al cabo de un rato en una masa cristalina, correspondiente a la formación cuantitativa del anilo tetracloroftálico, $C_6Cl_4:(CO)_2:N.C_6H_5$. Análogamente el ψ-dimetilester ftálico da también el anilo, $C_6H_4:(CO):N.C_6H_5$, que en este caso se aisló con un rendimiento del 73 %. Podemos avanzar, ade-

más, si bien dejamos el detalle para otra ocasión, que el ψ-dietilester ftálico da también la reacción con buen rendimiento.

Téngase en cuenta que los anilos son solubles en anilina, por lo cual si ésta se usa en bastante exceso, puede no haber separación de cristales, aun después de fría la masa, siendo entonces necesario la eliminación, con ácido, del exceso de anilina.

En cambio, los esteres normales correspondientes a los anteriores, calentados con anilina en las mismas condiciones, no dan, ni en caliente ni al enfriar, productos cristalinos. Todo parece indicar que la reacción es negativa, y en el n-dietilester tetracloroftálico, que es cristalino, se pudo recuperar, eliminada la anilina con ácido sulfúrico, el producto inalterado.

Ya hemos dicho que esta reacción de la anilina diferencia los esteres ftálicos normales y asimétricos cuando los radicales son alcohilos, pues, según la bibliografía, los arilesteres ftálicos normales pueden reaccionar con la anilina dando anilos (10).

PARTE EXPERIMENTAL

Reacciones del ψ- y del n-dietilester tetracloroftálico con la anilina

A 0,1621 g. de ψ-dietilester tetracloroftálico, contenidos en un pequeño erlenmeyer, se añade un ligero exceso de anilina (7 gotas) y se calienta a baño maría durante unas dos horas; la masa cristalina que resulta se trata con ácido sulfúrico 2 N, se pasa a un vaso de precipitados de 100 ml., se añade agua y se calienta a baño maría durante unos quince minutos a fin de disgregar bien los cristales; se deja enfriar y se filtra en un crisol de Gooch tarado. Secado el precipitado a 110° resultaron 0,1604 g. de producto de punto de fusión 264° (no corr.). Un punto de fusión mixto demostró que el producto de la reacción era el tetracloroftalanilo. (El producto de comparación se preparó (11) con una mezcla de anhídrido tetracloroftálico, anilina y ácido acético.) El rendimiento de la reacción resulta ser 98,7 %.

En un pequeño erlenmeyer se dispusieron 0,2 g. (0,5 milimoles aproximadamente) de n-dietilester tetracloroftálico y 0,12 g. (1 mmol.) de anilina, disolviéndose el n-ester. Se calentó la mezcla a baño maría durante una hora. A continuación se añadió un exceso de ácido sulfúrico 2 N, se extrajo la mezcla con éter, se lavó la disolución etérea con agua y se secó con sulfato sódico anhidro. Una vez eliminado el éter se obtuvo un residuo aceitoso, que se solidificó totalmente al cebar con un cristalito de n-ester. Peso del n-ester recuperado: 0,18 g.

Reacciones del ψ- y del n-dimetilester ftálico con anilina

0,1530 g. de ψ-dimetilestér ftálico (0,788 mmol.) y 0,32 g. de anilina (3,4 mmol.) se calentaron a baño maría durante unas dos horas en un pequeño erlenmeyer; la mezcla se solidificó durante la operación. Se trató en condiciones análogas a las del caso anterior, obteniendo 0,1284 g. de precipitado, p. f. 198-200° (no corr.). Se recristalizó en ácido acético, dando un p. f. 202-3°. Un punto de fusión mixto demostró que el producto de la reacción es ftalanilo.

En esta reacción se observó, a diferencia de la correspondiente con el ψ-ester tetracloroftálico, que el ftalanilo resultaba mezclado con algo de aceite, que se eliminaba en su mayor parte al digerir con ácido sulfúrico diluído caliente, que puede ser n-ester procedente de la isomerización parcial del ψ-ester, porque los ψ-esteres tienen una estabilidad mayor cuanto más sustituído es el anillo por grupos negativantes (8).

El rendimiento en anilo separado alcanza el 73 %.

Una mezcla de 3 gotas de anilina y 5 gotas de n-dimetilester ftálico (proporciones aproximadamente equimoleculares) se calentó a baño maría durante dos horas, oscureciéndose la masa, sin otros indicios de reacción. Se trató la mezcla con ácido sulfúrico 2 N, se extrajo luego con éter y se secó la solución éterea. La eliminación del éter rindió sólo un aceite, probablemente n-ester inalterado.

Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona. Sección de Química Orgánica del «Instituto Alonso Barba» del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Noviembre de 1948.

BIBLIOGRAFIA

(1) Tal sucede en los ácidos bencil-o-carbónico, o-HOCO . C_6H_4 . CO . CO . C_6H_5, y bencil-o, o'-dicarbónico, o diftálico, (o-HO . CO . C_6H_4 . $CO)_2$: A. HANTZSCH y A. SCHWIETE, *Ber.* 1916, **49**, 213.

(2) *Bull. Soc. Chim.* 1892, [3], **8**, 994. (Referata de *Monatsh.* **13**, 252.)

(3) Hantzsth introduce por primera vez la palabra pseudoácido en 1889: *Ber.* **32**, 575.

(4) *Ber.* 1883, **16**, 860.

(5) Más tarde el propio Graebe, *Ann.* 1887, **238**, 318, no pudo reproducir el ψ-dietiléster tetracloroftálico, por lo cual cabía la duda de la existencia de esteres o-dicarbónicos isómeros. A Kirpal (6) obtuvo dos dietil-esteres hemipínicos, y después, con H. Kunze (7), confirmó el hallazgo de Graebe, cuyo ψ-ester era muy sensible a la acción de pequeñas cantidades de álcali, que lo transforman en ester normal, explicando así los fracasos ulteriores de Graebe.

(6) A. KIRPAL: *Chem. Zentr.* **1914** II, 831.

(7) A. K. y H. KUNZE: *Ber.* 1929, **62**, 2102.

(8) A. K., A. GALUSCHKA y E. LASSAK: *Ber.* 1935, **68**, 1330.

(9) Estos ANALES, 1946, **42**, 1097; 1948, **44** B, 593.

(10) En el *Beilstein* se citan los esteres difenílico, di-p-tolítico y bis (2-metoxi-4-alil-fenílico).

(11) *Beilstein* (4.ª), **21**, Suplto., 391.

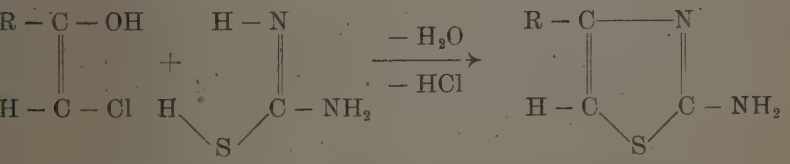
06. LA ESTRUCTURA DE LOS 2-SULFANILAMIDO-4-(ALCOHIL O AROIL)-TIAZOLES. I. ESTUDIOS SOBRE LA SINTESIS Y PROPIEDADES DEL 2-AMINO-4-METILTIAZOL, *por* J. MONCHE.

SUMMARY

Following the orientation outlined in a previous communication under the same general head line, it is studied in this paper the synthesis and properties of 2-amino-4-methylthiazol. A revision of the current synthetical method is accomplished giving a new practical and sure technique for the easy preparation of this compound.

Iniciado el desarrollo del tema objeto de un trabajo anterior (*) y dentro de la orientación señalada entonces, vamos, pues, a ocuparnos seguidamente de la síntesis y propiedades del 2-amino-4-metiltiazol y de su clorhidrato, como primer paso obligado al efecto.

El 2-aminotiazol y sus derivados (tiazilaminas), se obtienen, como es sabido, a partir de los aldehidos y cetonas *alfa*-halogenados y de la tiourea (1); ambos deben reaccionar en sus formas enólica y amidínica tautómeras, respectivas:



Para el 2-amino-4-metiltiazol, $R = CH_3$, efectuándose, por lo tanto, su síntesis, a partir de la monocloroacetona y de la tiourea.

Según se habrá visto, hemos formulado el proceso expuesto suponiendo que la combinación carbonílica reacciona también en su forma tautómera y no sólo, en cambio, la tiourea, como se observa en la literatura, ya que ello impide, en nuestro concepto, interpretar dicho proceso, incluso de acuerdo con las condiciones de acidez del medio en que el mismo se efectúa (2).

(*) Estos ANALES, Serie B-Química, núm. 5, p. 599, tomo XLIV (1948).

Las condiciones operatorias y la calidad de los productos de partida tienen una importancia más que decisiva en el éxito de esta síntesis, conforme se deducirá de cuanto expondremos a continuación, hasta el extremo de que ninguna de las técnicas operatorias descritas al efecto en la bibliografía consultada conduce a resultados prácticos interesantes, ni aun tan siquiera bajo un simple aspecto de su aplicación con fines preparatorios, en el laboratorio.

Prescindiendo de la obtención del 2-amino-4-metiltiazol a partir de la sulfocianacetona, según A. Hantzsch (3), puesto que el mismo autor indica que sólo se forma en muy pequeña cantidad, las dos técnicas principales existentes son las de V. Traumann (4) y la de J. R. Byers y J. B. Dickey (5), cuyo método es esencialmente el de Traumann, mediante la monocloroacetona y la tiourea. Los restantes (6), que utilizan la sulfocianacetona o el sulfocianuro amónico, carecían de interés práctico para nuestro objeto.

Pero la técnica descrita por J. R. Byers y J. B. Dickey conduce a resultados muy inferiores a la de Traumann y ello nos ha obligado a una labor de revisión total de las mismas, habiendo conseguido simplificar el método, mediante una nueva técnica propia; por lo que vamos, pues, a ocuparnos de dicha síntesis, en relación con nuestra nueva técnica propuesta, cuyos aspectos fundamentales son los siguientes:

a) *Calidad de la tiourea.*—A causa de las transformaciones que experimenta la tiourea bajo la acción del calor (7), es, pues, muy importante proceder mediante lenta y progresiva calefacción al efectuar determinaciones de puntos de fusión, rechazando todo producto que operando en tales condiciones, no funda con limpieza a 173°. Precisamente, a dichas transformaciones obedecen, en nuestro concepto, las diferencias entre los puntos de fusión que figuran en la literatura.

El sulfocianuro amónico reacciona también con la monocloroacetona; pero conduce al sulfocianuro de 4-metil-2-tiazilamonio, aunque con muy mal rendimiento. Dicha síntesis fué ya efectuada por Tscherniac y Norton (8), si bien abandonada posteriormente como método de obtención del 2-amino-4-metiltiazol; ofreciendo, además, por otra parte, el grave inconveniente de la excesiva alcalinidad del medio en que es preciso operar para la liberación final de este último, dada su gran tendencia a la resinificación bajo la acción de los álcalis, a la que nos hemos de referir más adelante.

La tiourea deberá hallarse, por lo tanto, muy bien cristalizada

ristales sueltos, no adherentes) y no dar coloración roja con el loruro férrico (presencia de sulfocianuro amónico).

b) *Calidad de la monocloroacetona.*—La calidad de la monoloroacetona es uno de los factores de mayor y más decisiva trasendencia en la práctica de la síntesis del 2-amino-4-metiltiazol, al ue le concedemos importancia excepcional, dadas las contradiciones en que incurren comparativamente algunos autores, referente l modo de proceder a la rectificación de la monocloroacetona por estilación fraccionada de la cloroacetona industrial, sobre todo eniendo en cuenta el punto de ebullición de la misma.

J. R. Byers y J. B. Dickey (9), utilizan la fracción que destila ntre 118-120°. En cambio, M. Sartori (10), al describir la prepaación de la monocloacetona, menciona como punto de ebullición e dicha substancia el de 119°, el mismo que citan otros autores (11).

Entre los que habían dado hace tiempo indicaciones notablehente dispares, figuran, por ejemplo, los colaboradores de la *Chevical Rubber Publishing CO.*, de Cleveland (12), que le asignan n punto de ebullición de 121°.

En vista de todas estas discrepancias efectuamos un estudio micioso de la cuestión, utilizando a tal fin fuentes de información ás precisas (13); lo que nos llevó a la conclusión de que el punto e ebullición de la monocloroacetona no excede de los 119° C/760 ilímetros.

Pero, evidentemente, el producto bruto de la acción del cloro obre la acetona es una mezcla de monocloroacetona y de derivados oliclorados, entre los que destaca por su importancia la dicloroetona asimétrica, toda vez que las condiciones de su formación on muy similares a las de la monocloroacetona; hecho este en exremo desfavorable, debido a la analogía existente entre sus respecivos puntos de ebullición.

Los derivados policlorados superiores de la acetona se hallan oco abundantes en el producto bruto mencionado y, por otra pare, sus puntos de ebullición, al igual que sus densidades, son muho mayores (del orden, por ejemplo, de los 180°, en cuanto a los untos de ebullición, y de 1,84 a 17°, las densidades, para las tri tetracloroacetonas).

Por consiguiente, tan sólo la dicloroacetona asimétrica tenía nterés. Damos, pues, a continuación, comparativamente, las consantes físicas (puntos de ebullición y densidades) de la mono y de á dicloroacetona indicadas:

MONOCLOROACETONA

Puntos de ebullición a 760 mm.

	Densidades
119° C., según unos autores	1,162 a 16° C.
117-118° C., según otros	1,158 a 13° C.

DICLOROACETONA ASIMETRICA

Puntos de ebullición a 760 mm.

	Densidades
120° C.	1,326 a 0° C.
	1,234 a 15° C.
	1,236 a 21° C.

De todo lo cual resulta evidente que procediendo según la técnica de J. R. Byers y J. B. Dickey (5), se parte de una fracción de cloroacetona demasiado rica en dicloroacetona, lo que obliga a la purificación final del 2-amino-4-metiltiazol, por destilación a presión reducida, conforme indican ambos autores; pero que sin la precaución de operar en atmósfera inerte, basta el contacto de mínimas cantidades de aire con el producto, sobre todo en caliente, para que el mismo se resinifique rápidamente disminuyendo los rendimientos, dada su gran alterabilidad bajo la acción del oxígeno del aire, a la que nos hemos de referir más adelante.

Cuando, como en el caso presente, se trata de separar los componentes de una mezcla, cuyos puntos de ebullición se hallan muy próximos, las indicaciones del termómetro no son suficientes al efecto, como es natural, en toda destilación fraccionada. En tales ocasiones resulta indicadísimo recurrir al *método de los máximos y mínimos*, de Ch. Moureau, Ch. Dufraisse y P. Robin (14), aplicado por nosotros con éxito, hace años, al estudio de la obtención del alcohol amílico ópticamente activo contenido en el aceite de fusel, a fin de utilizarlo en ensayos de desdoblamiento de racémicos, encaminados a investigar las posibilidades de existencia real de radicales libres ópticamente activos a la luz polarizada (15).

La monocloroacetona y la dicloroacetona no forman probablemente una mezcla azeotrópica, ya que en tal caso sus puntos de ebullición respectivos serían mucho más altos que el de la mezcla procedente de la cloración directa de la acetona; por lo tanto, resulta posible contar con un medio seguro de conducir de modo conveniente la separación de ambas por destilación fraccionada, gra-

as a la determinación de las densidades de las fracciones recogi-
as, cuya constante física varía bastante de uno a otro componente,
gún se habrá observado y conforme era de prever.

Pero aun en el supuesto improbable de formación de la mezcla
eotrópica de referencia, resultaría incluso posible la separación
l exceso de monocloroacetona operando en la forma expuesta, so-
e todo habida cuenta de constituir ésta el componente fundamental
la cloroacetona bruta, obtenida mediante las técnicas usuales.
or otra parte, en la gráfica de la figura 1 podrán observarse las
ferencias de densidad de las distintas fracciones separadas, cuyo
cremento es bastante notable, especialmente a partir del mínimo
ella señalado.

Debemos hacer, sin embargo, algunas observaciones más res-
cto al empleo de la cloroacetona bruta como fuente de disponi-
lidad de la monocloroacetona. Por de pronto, la composición de
mezcla resultante de la acción directa del cloro sobre la acetona,
muy variable y depende, no sólo de la calidad de la acetona de
rtida, sino también, evidentemente, de las condiciones operato-
as (temperatura sobre todo), según las cuales se haya efectuado
cloración.

La presencia de cierta cantidad de derivados fuertemente clora-
os de la acetona en toda mezcla semejante, puede determinar des-
ués, al destilar fraccionadamente una cloroacetona bruta así com-
uesta, que la monocloroacetona, en lugar de pasar entre los límites
e temperatura correspondientes, sea arrastrada con las fracciones
omprendidas entre los límites de temperatura superiores, lo que
esultaría evidente en un primer fraccionamiento; pero repitiendo
uficientemente los fraccionamientos, no es menos evidente que la
onocloroacetona acabará por ser separada de los demás componen-
es de la mezcla y destilará entre límites de temperatura cada vez
ás próximos a los que en realidad le corresponden.

De todos modos, lo que está fuera de duda es que el hecho de
artir de una fracción de la destilación de cloroacetona de tempera-
ra de ebullición superior a los 119°, para la síntesis del 2-amino-
-metiltiazol, equivale a emplear una monocloroacetona muy impu-
a y ello obliga a recurrir después a procedimientos de purificación
nal del producto obtenido, muy molestos y engorrosos para ser
racticados, ya que no reúnen, además, las condiciones mínimas
ndispensables de fácil conducción de las operaciones y de regula-
idad en los rendimientos de las mismas.

Cuanto acabamos de exponer hemos podido comprobarlo ampliamente en nuestros trabajos, hasta el extremo de que toda monocloroacetona cuya densidad exceda de 1,180 a 15°, debe ser desechada para la síntesis del 2-amino-4-metiltiazol. La cloroacetona de dicha densidad corresponde a una fracción que destila entre 116,5° y 119° C./760 mm., aproximadamente, y es este el producto que hemos utilizado por tratarse del adecuado para la indicada síntesis, según se deducirá del examen de la gráfica de la figura 1.

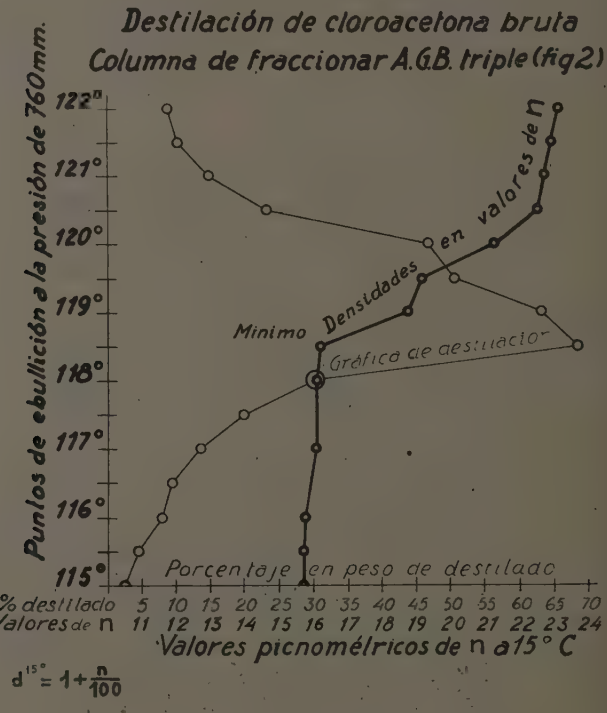


Figura 1

Al efectuar la serie de destilaciones fraccionadas, todos los puntos de ebullición deben corregirse, a cuyo fin aplicamos la fórmula de Sidney Young (16), empleada por nosotros en otra ocasión (17) y adoptando como valor de la constante K para el caso presente, el de K=0,0001, correspondiente, según el mismo autor, al límite entre los puntos de ebullición en que se halla comprendido el de la monocloroacetona.

Partiendo de una monocloroacetona de las características expuestas se reducen a un mínimo indispensable las operaciones de purificación final del 2-amino-4-metiltiazol obtenible y se consigue, además, una mayor regularidad en la marcha del proceso de síntesis correspondiente.

Pero los dos métodos ya clásicos, por así decir, para la preparación de la monocloroacetona en el laboratorio y en la industria (18),

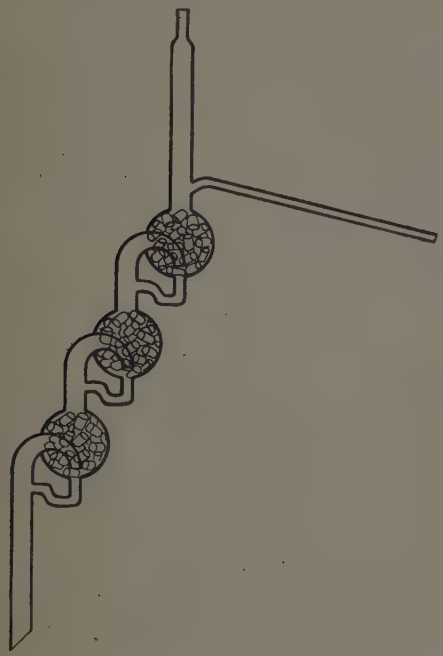


Figura 2

requieren operar con la mayor suavidad, a fin de disminuir en lo posible la formación de cantidades excesivas de derivados policlorados y de facilitar al propio tiempo la regulación de los procesos correspondientes, dentro de los mismos límites, con lo que la proporción de tales derivados policlorados en la mezcla resultante de la reacción se mantendrá siempre sensiblemente idéntica, de unas operaciones a otras.

Trabajando con mezclas de composición similar, previa una vigilancia y conducción rigurosa de los procesos de cloración de la acetona, se evitan pérdidas que afectan considerablemente al rendi-

miento de la producción de la monocloroacetona, según será fácil comprender en virtud de todo lo tratado hasta aquí sobre el particular.

Conforme se observará más adelante, la monocloroacetona a emplear en la síntesis del 2-amino-4-metiltiazol, debe hallarse totalmente exenta de acidez residual, a cuyo fin basta agitarla con magnesia calcinada, según recomienda Paul Pascal para la bromoacetona (19), y conservarla incluso almacenada en presencia de dicho producto.

Como consideración final y en apoyo de lo expuesto en párrafos precedentes, referente a ser preciso para esta síntesis que la monocloroacetona contenga la menor cantidad posible de dicloroacetona asimétrica, detalle este importantísimo del que se prescinde por completo en toda la literatura consultada sobre el particular y patentes, podemos aducir el hecho de coincidir en absoluto con nuestro criterio los norteamericanos Edwin R. Buchman y Herbert Sargent (20), quienes en un trabajo aparecido hace tres años sobre «análogos de la tiamina» (vitamina B_1), necesitan disponer de monocloroacetona, y hacen constar especialmente la circunstancia desfavorable de las cantidades considerables de dicloroacetona asimétrica que contiene la cloroacetona técnica, optando en consecuencia por prepararla, clorando la acetona mediante el cloruro de sulfurilo, cuya aplicación ensayan con éxito. De la mezcla resultante de la reacción separan la monocloroacetona por destilación.

A continuación nos ocuparemos del tercero y último de los factores decisivos a tener en cuenta para el éxito de la síntesis del 2-amino-4-metiltiazol, puesto que cuanto pudiéramos añadir sobre la monocloroacetona se halla ya suficientemente tratado en la literatura correspondiente.

c) *Condiciones operatorias.*—Las condiciones operatorias en que se efectúe la síntesis del 2-amino-4-metiltiazol, constituyen otro de los factores decisivos para el éxito de la misma, conforme acabamos de exponer, y naturalmente de importancia fundamental aun mayor, si cabe, que los dos factores correspondientes a las calidades respectivas de la tiourea y de la monocloroacetona.

Precisamente ya nos hemos referido en páginas precedentes al hecho de conducir a resultados muy inferiores con relación a la de Traumann, la técnica de J. R. Byers y J. B. Dickey para la síntesis del 2-amino-4-metiltiazol, hasta el extremo de que las diferencias existentes entre una y otra (concentración, temperatura y pro-

cedimiento general), son de índole decisiva y por completo en favor de la de Traumann, según demuestra de modo concluyente la práctica experimental de ambas.

Por otra parte, las condiciones operatorias más suaves y regulares, son precisamente las de Traumann; observándose en tal sentido dos graves inconvenientes de la técnica de J. R. Byers y J. B. Dickey, aun tan sólo con fines de aplicación de la misma como simple método de laboratorio, a saber: la liberación final del 2-amino-4-metiltiazol por adición de sosa cáustica sólida al producto bruto de la reacción y, en fin, la temperatura excesiva de trabajo, una vez disuelta la tiourea, después de la adición de toda la monocloroacetona; normas éstas de técnica, difíciles de interpretar, dada la escasa solubilidad en el agua de dicha amina tiazolica; su débil carácter básico y la conocida tendencia a la resinificación de la tiourea, de la monocloroacetona y de la indicada amina. Pero, además, la práctica experimental demuetsra claramente que la descomposición final del clorhidrato de 2-amino-4-metiltiazol, producto de la reacción, en medio tan fuertemente alcalino como el empleado según ambas técnicas, al igual que la calefacción a reflujo de dicho clorhidrato durante el proceso de su formación, según Byers y Dickey, son tratamientos que conviene excluir por completo de la técnica preparatoria del 2-amino-4-metiltiazol.

Se trata, precisamente, de dos factores, sobre cuya conveniencia en eliminarlos o en reducir a un mínimo posible su importancia, sería superfluo insistir. La acción resinificante que ejercen se traduce en la formación de masas muy viscosas y hasta de franca consistencia pastosa, fuertemente coloreadas en rojo, cuando su formación obedece a exceso de temperatura durante el proceso de obtención del clorhidrato, o en violáceo intenso, si se debe a la fuerte alcalinidad del medio en que se efectúa la descomposición final del mismo.

En caso de coexistencia de ambos factores, será fácil comprender los inconvenientes que ha de ofrecer el tratamiento y purificación del 2-amino-4-metiltiazol. Por otra parte, es éste un producto muy oxidable, al que el aire descompone rápidamente determinando un efecto resinificante, no menos intenso, en especial bajo la acción simultánea del calor; pero dicha propiedad fué ya señalada por Traumann en su trabajo original (21), aunque sin las precisiones expuestas.

No son, pues, de extrañar, sobre todo en vista de tales hechos,

los inconvenientes que surgían al tratar de resolver por completo esta síntesis, de modo a permitir la obtención del 2-amino-4-metiltiazol mediante una técnica cómoda, sencilla y desde luego absolutamente segura.

Y bajo dicho aspecto, la indicada técnica se halla inspirada, en líneas generales, en la de Traumann, que hemos logrado modificarla, en el sentido de absoluta suavidad, sencillez y regularidad del proceso. La base principal de nuestra técnica consiste en el empleo exclusivo del bicarbonato sódico para la liberación final de la amina al descomponer el clorhidrato de 2-amino-4-metiltiazol contenido en las disoluciones resultantes de la reacción, aparte de las condiciones de temperatura y práctica operatoria, que constituyen, conforme ya hemos expuesto, el otro aspecto importante de la misma.

Operando bajo una capa de éter al efectuar la descomposición indicada, el 2-amino-4-metiltiazol pasa al éter en forma de disolución a medida que se va separando, y queda así al abrigo total de la acción oxidante del oxígeno del aire, con lo que se le obtiene en perfecto estado de pureza.

Las condiciones de pH del medio en que ocurre la liberación del 2-amino-4-metiltiazol de su clorhidrato, deben mantenerse, por lo tanto, lo más invariablemente próximas a siete que sea posible, durante todo este proceso, y a tal fin ningún otro producto reúne las ventajas fundamentales del bicarbonato sódico, especialmente empleado en exceso.

El 2-amino-4-metiltiazol, obtenido según nuestra técnica, es siempre un producto muy puro que no requiere en consecuencia destilación alguna y cuya pureza es independiente de los factores capaces de alterar su buena calidad, aun cuando se opere en otras condiciones. En tal sentido, el empleo del bicarbonato sódico ofrece un medio seguro y preciso de aislar siempre el producto puro, hasta el extremo de haber pensado en la posibilidad—aparte del efecto inhibidor del bicarbonato sobre los procesos resinificantes de referencia—, de que sólo dicha base resulte liberada de la disolución obtenida directamente como producto inmediato de la reacción entre la monocloroacetona y la tiourea, mas no, en cambio, los productos secundarios de la misma, que permanecerían en disolución, eliminándose así otra causa de formación de resinas.

En vista de estos hechos, ensayamos la mencionada síntesis efectuando la reacción entre la monocloroacetona y la tiourea en presencia de bicarbonato sódico en exceso. El 2-amino-4-metiltiazol

se va separando entonces del sistema compuesto por la mezcla reaccionante y el bicarbonato, a medida de su formación; lo que nos ha servido de guía y poderosa ayuda para fijar las condiciones óptimas de realización del proceso, si bien en el orden práctico no nos ha ofrecido otras ventajas la introducción de esta variante en el indicado sistema, ya que se observa, en cambio, una disminución estimable de los rendimientos; hecho éste favorable a nuestro criterio expuesto en páginas precedentes, referente a la formulación de dicho proceso en el sentido de reaccionar la tiourea y la monocloroacetona en sus formas amidínica y enólica tautómeras respectivas, toda vez que la acidez de la monocloroacetona, si la misma contiene aun cierta exigua cantidad de ácido clorhídrico libre, inhibe también el proceso, determinando análoga baja de rendimientos, según es fácil de reproducir experimentalmente.

Dada, además, la influencia evidente de la temperatura en la composición de las mezclas alelotrópicas, junto con el pH del medio en el caso presente, conforme se deducirá por lo expuesto y que es corriente en las de formas tautómeras del tipo de las indicadas, se comprende, pues, perfectamente, que la marcha y rendimientos del proceso de formación del clorhidrato de 2-amino-4-metiltiazol, dependan por completo de la composición relativa de las mezclas alelotrópicas correspondientes a las formas tautómeras de la monocloroacetona y de la tiourea, en cada instante dado, ya que a medida del progreso de formación de dicho clorhidrato irá aumentando la acidez del medio y con ello disminuyendo la velocidad de reacción, según se deduce de los resultados experimentales de nuestros ensayos previos de puesta a punto de este proceso.

Debido a ser ligeramente exotérmico el proceso de formación del 2-amino-4-metiltiazol, hemos efectuado dichos ensayos, manteniendo la temperatura inicial del sistema constituído por la monocloroacetona y la disolución acuosa de tiourea, a temperaturas comprendidas alrededor de los 10 grados, en cuyas condiciones no se observa reacción alguna, cualquiera que sean las proporciones respectivas de monocloroacetona y de tiourea empleadas y la concentración de la disolución o suspensión acuosa de esta última.

La temperatura de la mezcla reaccionante, formada por el sistema indicado, se regula rápida y convenientemente en cada momento, instalando el aparato de reacción en un baño de agua, de nivel constante, previsto de modo especial para circulación eficaz

de agua fría o caliente, o mezcla de ambas, procedentes por separado del recipiente respectivo.

Debido a la densidad y a la exigua solubilidad acuosa de la monocloroacetona, permanecería prácticamente inalterada formando una capa inferior en el sistema de referencia. Es, pues, preciso mantenerla, además, en emulsión uniforme mediante continua y enérgica agitación mecánica durante todo el proceso.

Para la práctica de nuestros ensayos, hemos partido de cantidades equimoleculares de monocloroacetona y de tiourea, con ligerísimo exceso de esta última, para compensar cualquier posible error inicial de pesada, en el sentido de asegurar la completa transformación de toda la monocloroacetona. En general, y salvo variación para estudio de la influencia correspondiente, hemos empleado la tiourea disuelta en cinco veces su peso de agua, o sea procediendo al efecto según Traumann (22), dados los buenos resultados obtenidos en ensayos previos de tanteo.

El volumen total de la masa reaccionante con que operamos fué invariablemente del orden de los 250 c.c., a fin de disminuir la inercia de la misma en favor de la mayor facilidad de regulación del proceso y del tiempo de duración de cada ensayo, no superior a un máximo de dos horas, invirtiéndolo siempre en exceso.

A causa del bajo punto de fusión del 2-amino-4-metiltiazol y a su gran alterabilidad, de la que nos ocuparemos más adelante, no es posible en nuestro concepto referir sin grave error al producto cristalizado los rendimientos obtenidos, conforme hacen Byers y Dickey (23), debiendo efectuarse en cambio en función del peso de producto transformable totalmente en el derivado acetilado correspondiente (P. F. = 134°), por acilación con anhídrido acético, operando según V. Traumann (24), ya que el rendimiento de estas transformaciones suele ser siempre elevadísimo (94-96 por 100 de la cantidad teórica), como es sabido, trabajando con anhídrido acético y, además, se caracterizan por su sencillez. En apoyo de todo ello creemos basta aducir el hecho de las diferencias de puntos de fusión que asignan al 2-amino-4-metiltiazol los autores mencionados: mientras que según Byers y Dickey funde a 44-45°, lo hace a 42° según Traumann, de acuerdo con nuestros resultados experimentales, puesto que la presencia de impurezas procedentes de oxidación del producto induce a error por exceso en la apreciación del punto de fusión.

El proceso de formación de clorhidrato de 2-amino-4-metiltiazol

se inicia hacia los 25° aproximadamente; pero de modo franco alrededor de los 30. Así, pues, procediendo sin pasar de los 50°, en que se halla ya en plena marcha, se mantiene bastante bien dicha temperatura debido a ser la de oscilación del límite máximo que alcanza de por sí la mezcla reaccionante operando a la temperatura ambiente, con sólo favorecer la iniciación del proceso mediante ligera calefacción si la temperatura del ambiente es demasiado baja, o sea al efectuarlo operando por completo de modo similar al expuesto más adelante en la parte experimental de este trabajo.

Si la temperatura se mantiene entonces alrededor de los 50°, queda de un 14 a un 18 por 100 de monocloroacetona inalterada, trabajando con ligero exceso de tiourea, según se ha indicado, y el pH del medio oscila alrededor de cuatro, determinado aproximadamente con el papel indicador universal Merck y con el papel de anaranjado de metilo (pH = 3,1-4,4), también Merck, que se colorea en amarillo-rojizo, pero no en rojo franco.

Calentando, después, lenta y gradualmente la mezcla reaccionante, en las mismas condiciones, el proceso se completa cuando la temperatura de la mezcla alcanza los 70°, desapareciendo combinada toda la monocloroacetona. Al irse disolviendo la misma, rebasados los 50°, se observa la disminución progresiva del pH del medio, hasta alcanzar el valor correspondiente a la disolución del clorhidrato de 2-amino-4-metiltiazol total formado, que suele oscilar alrededor de un mínimo de tres, determinado del modo expuesto.

Si se opera en presencia de cantidades variables de ácido clorhídrico diluído, cuidadosamente añadido desde un principio, o aun iniciado el proceso, se va éste inhibiendo con la disminución del pH del medio, a juzgar por las cantidades crecientes de monocloroacetona que queda inalterada en cada experiencia al alcanzar la citada temperatura de 50°; pero si entonces se calienta la mezcla prosigue lentamente la desaparición de la monocloroacetona por combinación, siendo preciso al efecto la calefacción a ebullición a reflujo, para lograr la disolución total de la monocloroacetona. En tal caso, se observa una disminución progresiva de las cantidades de 2-amino-4-metiltiazol obtenido, después de aislado mediante el bicarbonato sódico bajo capa etérea; de eliminar el éter por destilación y de transformarlo en su derivado acetilado para efectuar las pesadas correspondientes.

La capa acuosa residual, una vez aislado el 2-amino-4-metiltiazol, alcalinizada fuertemente con sosa cáustica va separando una

masa resinosa intensamente coloreada en pardo-rojizo-obscuro, cada vez más abundante a medida que disminuye el rendimiento en 2-amino-4-metiltiazol. Practicado el mismo ensayo con la capa acuosa residual del proceso normal, no se observa formación alguna de resinas y el rendimiento en producto puro referido a derivado acetilado es del 65 al 68 por 100 de la cantidad teórica, calculada en función de la monocloroacetona de partida, puesto que operábamos con ligero exceso de tiourea.

Ya nos hemos referido en páginas precedentes a la disminución sensible de rendimientos que provoca la presencia de un exceso de bicarbonato sódico en la mezcla reaccionante, debido a que tampoco en este caso puede completarse el proceso por calefacción ulterior, sin evitar una formación similar de resinas ; pero ya es conocida la inestabilidad del bicarbonato sódico en medio acuoso, bajo la acción simultánea del calor ; iniciándose la descomposición del mismo desde la temperatura de 60°, según Dyer (25). Como consecuencia de dicha descomposición se forma, precisamente, carbonato sódico, con desprendimiento de anhídrido carbónico, conforme es sabido, aumentando, por lo tanto, el pH del medio.

Aparte de todo ello, este proceso marcha muy bien, pues conduciéndolo en presencia de suficiente cantidad de éter, va disolviéndose en la capa etérea el 2-amino-4-metiltiazol a medida de su formación, en perfecto estado de pureza, lo que ocurre incluso a la simple temperatura ambiente. Pero sólo tendría ello interés para nuestro objeto, en caso de posibilidad de completar el proceso operando a la temperatura de ebullición del éter.

La adición de carbonato sódico al bicarbonato en exceso, provoca una interrupción casi inmediata de la reacción normal, cuando el pH del medio oscila alrededor de ocho, determinado con el papel indicador universal Merck. La calefacción de la mezcla reaccionante conduce indefectiblemente a la formación de resinas, que en este caso se separan parcialmente, sin necesidad de mayor alcalinización ulterior. Una interrupción similar del proceso normal se observa operando en medio muy ácido, a pH no mayor de 3, aproximadamente.

Así, pues, en medio excesivamente ácido (pH aprox. 3), o alcalino (pH aprox. 8), el proceso que conduce a la formación del 2-amino-4-metiltiazol, no marcha. Los rendimientos en producto puro, transformable por completo en derivado acetilado, disminuyen rápidamente al efectuar todo el proceso operando entre límí-

es de pH mayores de los normales. Las condicines óptimas de ealización del mismo deben oscilar alrededor del pH aprox. 6, la temperatura de 40° aprox., a juzgar por la intensidad de la eacción apreciada mediante la simple práctica de esta síntesis.

No se nos oculta el hecho de la posibilidad de realización expeimental de la misma operando en tales condiciones óptimas, por jemplo mediante adiciones sucesivas de cantidades adecuadas de icarbonato sódico, de carbonato magnésico o de magnesia calciada, durante todo el proceso, a intervalos regulares de tiempo; ero efectuando las indicadas adiciones en la proporción le más strictamente precisa en cada caso para mantener el pH dentro de límites de variación mínimos, o sea casi constante. Y esto, que uede tener indudable interés con fines de estudio del proceso le síntesis en trabajos de pura investigación, no es menos interesante, en cambio, como posible orientación en otros casos similares, obre todo habida cuenta de irse separando de la mezcla reaccionante el 2-amino-4-metiltiazol a medida de su formación y de permitir todo ello operar bajo capa etérea a la temperatura de ebullición del éter, o sea en las mismas condiciones ideales ya mencionadas n páginas precedentes. Pero un conocimiento más profundo de las condiciones óptimas de referencia en relación con lo expuesto, habría prolongado excesivamente este trabajo, restándole actualidad.

Conforme se habrá observado, hemos ido demorando ocuparnos más concretamente de la influencia de las condiciones de concentración de la mezcla reaccionante sobre la marcha del proceso, con todo y su indiscutible importancia, hasta el extremo de podérsenos objetar que el cese de la actividad reaccionante que atribuímos a la disminución excesiva del pH del medio, cabe, naturalmente, achacarlo, a la disminución lógica de la concentración molecular de la monocloroacetona y de la tiourea, y al aumento simultáneo de la viscosidad de dicho medio, como consecuencia del clorhidrato formado.

Aparte de que tal supuesto no explicaría, en nuestro concepto, las diferencias observadas al operar en presencia del ácido clorhídrico libre—de posible fijación inicial por la tiourea, aunque ello no alteraría el hecho en sí—, o bajo la acción del bicarbonato sódico, sólo o mezclado con carbonato, hemos estudiado la influencia de la concentración, pero una vez conocida la de los demás factores ensayados; habiendo efectuado todas las experiencias mencionadas

hasta aquí, operando en las mismas condiciones de concentración empleadas por Traumann (26), como punto de partida común de dichas experiencias y previa la comparación experimental de la técnica de Traumann con la de Byers y Dickey (27); todo ello conforme lo hemos hecho constar durante el desarrollo del presente tema referente a condiciones operatorias.

Byers y Dickey, parten de una suspensión de un mol. de tiourea en 200 c.c. de agua y sobre ella van añadiendo con agitación la monocloroacetona, Cuando la reacción procede, la tiourea se disuelve y la temperatura se eleva. La disolución es calentada a reflujo durante dos horas. En una observación (nota I), añaden que la reacción puede conducirse sin diluyente; pero siendo entonces probable resulte violenta.

Es de tener en cuenta, naturalmente, la fecha (1939) de publicación de dicho trabajo, dado el interés comercial que entonces tenía, indudablemente, el 2-sulfanilamido-4-metiltiazol, recién descubierto.

Traumann disuelve, en cambio, la tiourea en unas cinco veces su peso de agua, agrega la monocloroacetona y termina calentando al baño maría. Parte, naturalmente, de cantidades equimoleculares de tiourea y monocloroacetona.

Un simple examen de las condiciones en que se opera según ambas técnicas, permite apreciar la disparidad de criterios de sus autores.

Por nuestra parte, al practicar la técnica de Byers y Dickey, pero partiendo, en cambio, de monocloacetona correcta, la marcha del proceso, excesivamente complejo e irregular, no nos permitió seguirlo con la atención dedicada al de Traumann.

Al desaparecer la suspensión de tiourea, queda en el fondo del recipiente una masa de monocloroacetona con cierta cantidad de materia resinosa de color rojizo, que contiene seguramente exceso de tiourea aglomerada. El pH del medio, que permanece sensiblemente invariable de unos ensayos a otros, con independencia de la regularidad de adición de la monocloacetona, y por lo tanto, de la temperatura alcanzada al fin de la adición, que oscila alrededor de los cincuenta grados, es siempre del mismo orden del límite aproximado ya citado. Conforme indican los autores, prosiguen la operación calentando a reflujo durante dos horas. El rendimiento máximo obtenido por nosotros dista mucho del que ambos autores manifiestan, toda vez que no excede del 50 % de la cantidad

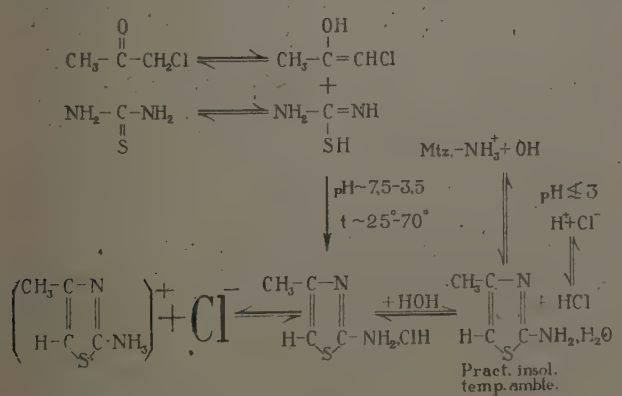
órica, en producto puro, totalmente transformable (4), en su acil-rivado (P. F. = 134°).

Teniendo en cuenta que la solubilidad de la tiourea en el agua s de alrededor del diez por ciento en peso a la temperatura ambien-, la disolución obtenida tratando la tiourea con cinco veces su eso de agua, según Traumann, se halla, pues, saturada; bastando na ligera calefacción con agitación enérgica para prepararla, así mo el solo calor desprendido en su reacción con la monocloro-cetona, para quedar asegurada la completa disolución de la tio-rea desde la misma iniciación del proceso.

Las ligeras disminuciones del volumen total de agua a emplear, n la medida que lo permite la gran concentración de tal disolución, o ejercen influencia apreciable en la marcha general del proceso. Rebasada en cambio dicha medida, se opera en presencia de una uspensión de tiourea, con los inconvenientes ya expuestos, deri-ados de la menor homogeneidad del medio respecto a la conve-iente para la marcha normal de la síntesis del producto.

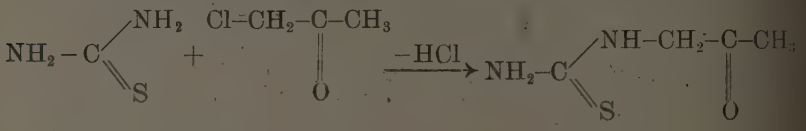
En virtud de cuanto antecede se trata, por lo tanto, de un caso pico de la catálisis general ácido-base, aludido en páginas ante-iores (2), y que requeriría cuando menos un mayor número de atos y de precisiones experimentales para poderlo juzgar de modo ás concreto que a través de los ensayos de tipo cualitativo efec-uados por nosotros a título de simple orientación previa; pero uficientes para nuestro objeto, dada la índole fundamental del resente trabajo.

Los resultados obtenidos, permiten interpretar, sin embargo, el roceso de formación del clorhidrato de 2-amino-4-metiltiazol, del nodo siguiente:



Pero este y otros temas que se nos plantean, son cuestiones que ofrecen, como es sabido, un buen campo a la investigación y cuyo estudio más profundo, no cabe, conforme hemos expuesto, dentro de los límites de nuestro trabajo y de la verdadera orientación del mismo.

Hantzsch y Traumann (28), admiten la formación de la aceto-niltiourea, como primera fase del proceso que acabamos de formular:



Pero en tal caso el enlace del átomo de nitrógeno de la tiourea que ha de formar parte del anillo heterocíclico, se establecería directamente con el de carbono en *alfa* unido al halógeno de la monocloroacetona, y no, en cambio, con el de carbono carbonílico que conduce al 2-amino-4-metiltiazol.

Propiedades del 2-amino-4-metiltiazol.—Después de varios ensayos efectuados con el 2-amino-4-metiltiazol libre, para estudiar su estabilidad, hemos llegado a la conclusión de que se trata efectivamente de una base orgánica muy poco estable, dada la alterabilidad extraordinaria de la misma por todos los oxidantes.

Ya Traumann (29), hizo notar dicha alterabilidad bajo la acción del oxígeno del aire, conforme hemos expuesto en otro lugar de este trabajo, siendo muy curioso el hecho de que se prescinda de este detalle tan fundamental, no ya en la literatura especial y patentes, sino incluso en publicaciones del mayor prestigio (30), silenciándolo en absoluto.

Además de su sensibilidad a la acción de los oxidantes, también actúan sobre el 2-amino-4-metiltiazol los álcalis, y entre ellos la sosa y la potasa cáusticas, especialmente, resinificándolo en forma de masa pastosa, de color morado al violeta, según la temperatura del medio en que haya tenido efecto la resinificación. Por otra parte, el carbonato sódico, lo mismo que el amoníaco, provocan sobre el producto un efecto resinificante idéntico, de intensidad comparable.

Todas estas acciones oxidantes y resinificantes, se hallan considerablemente favorecidas por la luz y el calor, hasta el extremo de ejercer sobre las mismas una influencia manifiesta.

Como sea que quedó eliminada toda posibilidad de resinifica-

ión del producto, mediante el empleo de bicarbonato sódico para
descomposición del clorhidrato, solamente la acción del aire y
de la luz y el calor, interesaba saber hasta qué punto era impres-
indible evitarlas, y bajo este aspecto hemos podido observar que
l abrigo del aire es relativamente poco sensible el 2-amino-4-metil-
azol a la acción de la luz y a la del calor, no acelerándose su des-
mposición en ausencia de aire (o sea efectuando las experiencias
n atmósfera inerte), mucho más intensamente por la acción del
alor, que la de cualquier otra substancia orgánica en general. En
ambio, basta la sola presencia de pequeñísimas cantidades de aire,
ara transformarlo rápidamente en una masa amorfa, de color rojo,
ue tratada con éter es parcialmente insoluble, separándose en forma
e polvo rojizo amorfo, de elevada temperatura de reblandecimiento.

El aire, siempre presente en el agua, determina idéntica descom-
posición cuando se opera en medio acuoso, o aun incluso en pre-
encia de la humedad que contiene todo producto deficientemente
eshidratado, a pesar de su exigua solubilidad, debido a las cono-
idas propiedades hidrófilas del grupo amino. En el agua purgada
e aire, no se descompone, y aun calentándolo a reflujo, es bastante
stable.

Precisamente por todos estos conceptos resulta tan práctico y
decuado el empleo del bicarbonato sódico en la separación de la
ase libre a partir del clorhidrato, puesto que ello ocurre, natural-
nente, con desprendimiento de anhídrido carbónico, que arrastra
l aire contenido en toda la masa líquida, creando así un medio
nerte a la oxidación ; pero, además, dicho desprendimiento se efec-
úa con la absorción de calor correspondiente a la descomposición
del bicarbonato sódico en medio ácido. Del conjunto de estos fac-
ores, deriva, pues, indudablemente, el efecto inhibidor que deter-
nina el bicarbonato sódico frente a la tendencia a la resinificación
iel 2-amino-4-metiltiazol.

Es preciso huir, por lo tanto, en los tratamientos y manejo del
producto, de toda clase de medios que tiendan a crear espuma o
mulsiones espumosas, con aire interpuesto ; por esto, en el efecto
esinificante que ejercen los álcalis, debe intervenir también dicha
cción.

El 2-amino-4-metiltiazol es por completo insensible a la acción
del carbónico, así como a la de la luz solar, directamente, en ausen-
ia de aire y de la humedad susceptible de retener el producto. En
ales condiciones se muestra bastante estable durante unos dos días,

al cabo de los cuales se observa la aparición de un matiz ligeramente rojizo, que progresa con gran lentitud. En cambio, operando en disolución etérea al 50 %, previamente desecada con cloruro cálcico escoriforme, no hemos observado modificaciones apreciables en el aminometiltiazol contenido, aun después de diez días de exposición a la luz solar directa, en ausencia de aire. Empleado dicho aminometiltiazol en una condensación con el cloruro del ácido acetilsulfanílico, dió igual resultado que otras porciones del mismo producto, no sometidas a la acción de la luz solar. Consecuencia: las disoluciones etéreas del aminometiltiazol, una vez desecadas con cloruro cálcico, pueden conservarse durante varios días en ausencia de aire y de humedad, sin inconveniente alguno; detalle éste muy interesante, conforme habrá ocasiones de observar en páginas sucesivas. Dichas disoluciones, cuando el producto es puro, son de color netamente amarillo canario, pudiendo aceptarse como buenas, aun cuando presenten un ligero dicroismo rojizo por reflexión, mas no por transparencia.

El 2-amino-4-metiltiazol resultante de la evaporación a sequedad de las disoluciones etéreas, obtenidas según nuestra técnica, es un aceite transparente, de color amarillo rojizo claro, que cristaliza puro después de prolongada permanencia en un desecador sobre ácido sulfúrico en atmósfera inerte, previa expulsión del aire del desecador con una corriente de nitrógeno puro y seco, o de carbónico en las mismas condiciones.

Destilado a presión reducida en atmósfera inerte idéntica, o sea mediante entrada de nitrógeno o de carbónico a través del tubo capilar del matraz de destilación, previa expulsión del aire de todo el aparato, se elimina al principio cierta exigua cantidad de éter y pasa luego el producto a 118°8 mm., sin descomposición, resinificación o cambio de color algunos. En tales condiciones cristaliza incluso en el mismo colector, formando diminutas láminas prismáticas, que funden netamente a 42°, conforme hemos indicado en páginas anteriores. La presencia de cantidades mínimas del polvo rojizo amorfo, de elevada temperatura de reblandecimiento, ya mencionado al ocuparnos de la oxidación del producto, hace impreciso dicho punto de fusión, con tendencia a error de apreciación por exceso, bastando en tal sentido, a nuestro modo de ver, la tenue capa amorfa que indudablemente se ha de formar sobre la superficie de las láminas cristalinas, por efecto inicial de la oxidación, aun bajo la acción de indicios de aire, sobre todo si es simultánea

con la del calor, cual ocurre en la destilación a presión reducida, sin las precauciones expuestas.

Las disoluciones etéreas del 2-amino-4-metiltiazol, no absolutamente amarillas y transparentes por resinificación parcial del producto, pueden purificarse mediante tratamiento con carbón decolorante por agitación a la temperatura ambiente, seguida de filtración, a pesar de operarse en medio etéreo.

El producto es prácticamente insolubie en el agua fría y algo soluble en la caliente. Es miscible en todas proporciones con el éter, la acetona y la piridina absolutas; en cambio es poco soluble en el benceno, aun a ebullición.

El ácido clorhídrico diluído y el concentrado le disuelven lentamente transformándolo en clorhidrato, al que le aplicaremos su denominación sinónima de clorhidrato de 4-metil-2-tiazilamina, preferentemente a la de clorhidrato del 2-amino-4-metiltiazol que hemos empleado hasta aquí, dada tan sólo la mayor similitud literaria de esta última con el título general del presente trabajo.

Propiedades del clorhidrato de 4-metil-2-tiazilamina.—El clorhidrato de 4-metil-2-tiazilamina es un polvo cristalino, de color amarillo pálido, totalmente insoluble en éter; pero algo soluble en acetona. Punto de fusión del producto: 169°-170°.

Es muy soluble en el agua, con la que debe formar probablemente un hidrato que funde alrededor de los cien grados, y es de perfecto aspecto cristalino. Tras larga permanencia en el desecador al vacío sobre ácido sulfúrico pierde agua en cantidad del orden de un mol y funde entonces a 169°-170°.

En disolución acuosa es bastante estable, pudiéndosele recuperar sin descomposición notable, por evaporación a sequedad al baño maría. Calentado a ebullición a reflujo se descompone lenta, pero apreciablemente por cambio de coloración.

Las disoluciones acuosas del producto puro, son de color amarillo-verdoso pálido. Cuando se descomponen van virando al amarillo rojizo más o menos intenso o al franco color salmón, actuando enérgicamente en tales condiciones a la simple temperatura ambiente el carbón decolorante, hasta el extremo de ser suficiente al efecto la sola agitación con carbón durante unos veinte minutos seguida de filtración, para devolver a sus disoluciones el color amarillo-verdoso característico de las correspondientes al producto puro. Evaporadas las mismas a sequedad, a baja temperatura (presión reducida), se obtiene el producto cristalizado, purísimo.

El clorhidrato procedente de evaporar a sequedad las disoluciones resultantes de la reacción entre la monocloroacetona y la tiourea, es un polvo cristalino, más o menos suelto y coloreado en amarillo claro u obscuro, según la temperatura a que se haya efectuado la evaporación a sequedad, dentro de las condiciones expuestas. Todo clorhidrato coloreado en rojo franco, es producto muy alterado.

Las disoluciones saturadas a la temperatura ambiente, muestran un pH=3, pero no inferior, al papel indicador universal Merck y colorean en rojo el papel de anaranjado de metilo (pH=3,1-4,4); el pH del medio aumenta con la dilución.

Como consecuencia de cuanto antecede, se comprenderá con facilidad que la transformación en clorhidrato constituye el camino más adecuado, aparte de la destilación a presión reducida, para la purificación y aprovechamiento de todo aminometiltiazol alterado, de baja calidad. El clorhidrato es, además, perfecta y fácilmente recristalizable en agua, o aun mejor en medio hidroalcohólico o hidroacetónico, para concentrar al baño maría en tal caso las disoluciones correspondientes; si bien no es la recristalización un método de purificación imprescindible del clorhidrato, bastando a tal fin la simple acción del carbón decolorante sobre el producto en disolución, a la temperatura ambiente, conforme ya lo hemos hecho constar en párrafos precedentes.

El clorhidrato cristalizado es bastante estable y se conserva, por lo tanto, sin dificultad, sobre todo al abrigo de la acción de la luz, hasta el extremo de que el ideal, especialmente con fines preparatorios para ensayos en serie, es la evaporación directa a sequedad, a presión reducida, de la disolución bruta resultante del proceso de obtención del producto, una vez tratada con carbón decolorante, que queda así en forma de masa cristalina muy pura y, por lo tanto, de calidad constante, con un contenido mínimo de humedad y de clorhídrico libre y susceptible de descomposición inmediata por el bicarbonato sódico en cualquier momento conveniente, para la liberación de la base.

Disponiendo de un clorhidrato de suficiente pureza, cuyas disoluciones acuosas deben ser siempre francamente coloreadas en amarillo pálido, sin matiz alguno rojizo o asalmonado, al igual que el mismo producto cristalizado a disolver, puede efectuarse su descomposición mediante el bicarbonato sódico empleando un volumen mínimo de agua, sin inconveniente alguno, o sea trabajando con

una disolución saturada de clorhidrato en agua, en la que quede la mayoría del producto sin disolver. De este modo es posible efectuar todos los tratamientos siguientes manejando volúmenes mínimos de masa líquida, con evidente ventaja y comodidad en la realización de las operaciones correspondientes.

Aunque la evaporación a sequedad, a presión reducida, no es una técnica imprescindible para la buena marcha de esta fase preparatoria, con tal de observar rigurosamente las normas generales expuestas y de evitar, en especial, sobrecalentamientos del clorhidrato de metiltiazilamina, durante cualquiera de las operaciones que comprende su proceso de obtención, es siempre, sin embargo, mucho más ventajoso efectuarla a presión reducida, creyendo inútil insistir sobre el particular, dada su evidencia.

Si bien no es en realidad necesario partir del clorhidrato de metiltiazilamina cristalizado para la obtención de la base libre, ya que de acuerdo con lo expuesto en este trabajo puede emplearse al efecto la disolución bruta resultante de la reacción entre la tiourea y la monocloroacetona, o sea suprimiendo el proceso de evaporación a sequedad, al baño maría, consideramos, sin embargo, muy conveniente, sobre todo con miras a disponer rápidamente de dicha base en cualquier momento, no suprimir esta operación, pues la obtención del clorhidrato de metiltiazilamina cristalizado ofrece al efecto la ventaja indiscutible de conservarse inalterado durante mucho tiempo (no hemos observado variación alguna apreciable en la calidad de muestras de esta substancia, aun después de seis meses de haber sido obtenidas ; pero sí transcurridos dos años), sobre todo si ello se efectúa hallándose el producto bien acondicionado en envases o recipientes adecuados, con cierre hermético para protegerlo de la acción del aire y de la luz, por ser, posiblemente, atacable por el oxígeno del aire y hallarse favorecida su oxidación bajo la acción de la luz.

Si bien esto último no lo hemos podido comprobar debidamente, juzgamos interesante estudiar la acción indicada (por ejemplo, acelerándola mediante irradiación con la luz ultravioleta), para saber hasta qué punto sería la misma capaz de resultar perjudicial, a fin de ahorrar después la adopción de precauciones innecesarias, siempre muy engorrosas.

Habida cuenta de la alterabilidad tan considerable de la base libre, creemos, pues, innecesario insistir más sobre las ventajas que ofrece el clorhidrato en el sentido expuesto.

Conforme se habrá observado, hemos mostrado en general nuestras preferencias por las denominaciones de clorhidrato del 2-amino-4-metiltiazol o de la 4-metil-2-tiazilamina, aplicadas de modo indiferente y sin prestar atención, en cambio, a la de cloruros de 4-(alcohil o aroil)-2-tiazilamonio, que emplean, por ejemplo, para tal tipo de combinaciones Charles D. Hurd y Norman Kharasch (31), a pesar de satisfacernos; pero teniendo en cuenta al efecto las consideraciones de R. Locquin (32).

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención del clorhidrato de la 4-metil-2-tiazilamina

La tiourea necesaria para nuestros trabajos la utilizamos generalmente de procedencia extranjera. Al rectificar la monocloroacetona operábamos siempre en presencia de una pequeña cantidad (alrededor de un uno por ciento), de magnesia calcinada, y poniendo además el colector del aparato de destilación en comunicación con el exterior mediante un largo tubo de vidrio unido en su extremo a un tubo de cloruro cálcico, no sólo a fin de evitar todo ingreso de humedad en el aparato, sino incluso las molestias derivadas de los efectos de la monocloroacetona sobre el organismo. A esto último se presta igualmente el dispositivo de absorción intercalado en la figura 3 entre el matraz de tres bocas y la trompa de agua, con sólo dar suficiente paso a la corriente de aire de arrastre que entra por el tubo central del mismo; aunque aplicado dicho dispositivo a los colectores de destilados obtenidos con corrección de temperaturas, puede ser causa de errores por disminución de presión. Tales dispositivos deben hallarse previstos en los aparatos de destilación de cloroacetona, sobre todo con miras a cualquier alteración eventual en el suministro del agua de circulación del refrigerante correspondiente, detalle éste de interés para una práctica asidua de dichas operaciones.

Técnica preparatoria.—Empleamos el aparato esquematizado en la figura 3, cuyo matraz reactor de tres bocas va montado sobre un baño de agua provisto de termómetro, pero suprimido en el dibujo a fin de hacer más claramente visible el detalle del cierre hidráulico utilizado. Los demás detalles se deducirán con sólo un examen del indicado dibujo.

Se empieza por preparar una disolución de tiourea en unas cinco veces su peso de agua, de modo que el volumen total ocupado por la masa líquida sea la mitad del correspondiente a la capacidad del matraz de reacción. Introducidas en éste el agua y la tiourea, se pone en marcha el agitador mecánico, mientras se va calentando el agua del baño hasta completa disolución de la misma, sin interrumpir ya más la agitación hasta el fin del proceso.

En el embudo de llave del aparato se habrá depositado una cantidad de monocloroacetona equimolecular respecto a la de tiourea; pero empleando esta última en ligero exceso (del orden de un 4 %). Cuando la temperatura

del baño oscila alrededor de los 25°, se vierte de una sola vez la cuarta parte de la monocloroacetona, suprimiendo la calefacción del agua del baño.

Se agrega inmediatamente otra cuarta parte de monocloroacetona y hasta incluso la siguiente, de modo que la temperatura de la mezcla líquida reaccionante alcance los 50°, manteniéndose alrededor de dicha temperatura, y coadyuvando a tal fin mediante la adición del resto de la monocloroacetona a la velocidad conveniente.

Cuando la temperatura de la mezcla reaccionante tiende a descender se vuelve a calentar el agua del baño, cuya temperatura habrá aumentado por

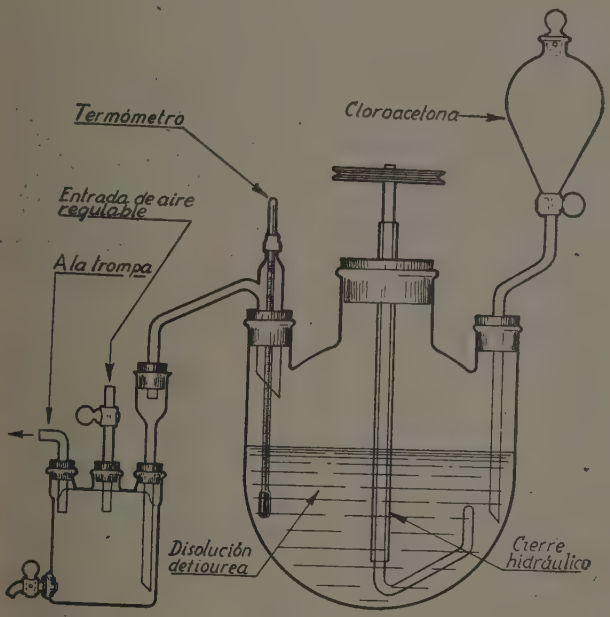


Figura 3

efecto del calor desprendido en la reacción. Dicha calefacción se realiza poco a poco, de modo que la temperatura de la mezcla reaccionante vaya aumentando gradualmente hasta alcanzar la de unos 60°. El tiempo invertido en todas estas operaciones es de una a dos horas, como máximo.

Se mantiene entonces durante una hora y media la calefacción de la mezcla reaccionante a 60-65°, para proseguirla por fin a 65-70° en el transcurso completo de otra hora.

El líquido queda coloreado en amarillo pálido y a fin de eliminarle cualquier posible vestigio de monocloroacetona inalterada—aunque improbable, pero capaz de olor molesto si todavía lo hubiera—, es siempre una buena precaución la de agregarle de un uno a un dos por ciento de carbón decolorante muy activo, para mantenerlo en agitación hasta enfriamiento a la temperatura

ambiente en dichas condiciones, antes de interrumpir definitivamente la marcha del agitador mecánico.

Efectuada la filtración del líquido a la temperatura ambiente, puede ya ser descompuesto bajo capa etérea mediante el bicarbonato sódico, a condición de tratar seguidamente las disoluciones etéreas del aminometiltiazol obtenido, para su empleo inmediato en la condensación con el cloruro del ácido acetilsulfanílico.

Conforme ya lo hemos hecho constar en este trabajo, nosotros preferimos aislar el clorhidrato, para lo cual basta evaporar a sequedad al baño maría de vapor el líquido de referencia, contenido en una ancha cápsula de porcelana, o bien realizarlo aún mejor operando a presión reducida, mediante calefacción por un simple baño de agua caliente, del líquido contenido en el correspondiente matraz provisto de capilar, o sea dispuesto del modo corriente al efecto.

La masa cristalina de clorhidrato que así resulta se traslada a un desecador al vacío sobre ácido sulfúrico, y queda entonces a punto de ser utilizada o de guardarla debidamente envasada, según convenga.

Rendimientos.—Del 70 al 75 % de la cantidad teórica de clorhidrato de metiltiazilamina, calculada en función de la monocloroacetona de partida, por haberse empleado la tiourea en exceso (de un 4 %).

El rendimiento práctico medio sobre la base de la cantidad de monocloroacetona es del 117,9 %.

Todo ello partiendo de mezclas reaccionantes compuestas, por lo tanto, en la siguiente proporción:

Tiourea	79 gr. (1 mol. + 3 gr.)
Monocloroacetona...	92,5 gr. (1 mol.)
Agua	400 gr.

Con lo que se obtendrán 109 gramos de clorhidrato de la metiltiazilamina, por término medio, referidos a producto completamente anhidro.

Obtención de la metiltiazilamina

Una cantidad de clorhidrato de metiltiazilamina previamente pesada de modo aproximado (toda vez que el producto obtenido al cristalizar en masa el residuo de la evaporación a sequedad al baño maría, del líquido inicial resultante, contiene, evidentemente, cantidades variables de agua), se disuelve en unas seis veces su peso de agua, operando en frío y con agitación, siendo desde luego, conveniente que el clorhidrato se halle bien desmenuzado en trozos pequeños.

A la disolución resultante se le añade de un 5 a un 6 % de carbón decolorante, calculado sobre la cantidad de clorhidrato de partida, y operando siempre en frío (a la temperatura ambiente); pero con enérgica agitación de la masa líquida durante la adición del carbón decolorante y sin interrumpir la agitación hasta media hora después de dicha adición. Se abandona en estas condiciones la masa líquida durante veinticuatro horas, agitándola de vez en cuando, y por fin se filtra, quedando así la disolución primitivamente coloreada

en amarillo más o menos rojizo o en anaranjado, de color amarillo pálido, algo verdoso, muy débil, pero casi incolora.

Una vez decolorada la disolución, se le añade muy poco a poco y con agitación, bajo capa etérea, un ligero exceso de bicarbonato sódico, directamente en substancia, lo que da lugar al correspondiente desprendimiento de gas carbónico, con abundante formación de espuma hacia el fin de la neutralización de dicha disolución, por separarse simultáneamente grandes cantidades de aminometiltiazol, en forma de emulsión. Todas estas operaciones las efectuamos en un vaso de precipitados de forma alta y vidrio grueso.

El líquido, inicialmente de reacción ácida, queda, una vez añadido el ligero exceso de bicarbonato, en condiciones de separarle a fondo todo el aminometiltiazol formado, mediante extracción etérea. Para ello, se vierte en el mismo vaso de precipitados una mayor cantidad de éter, agitando seguidamente la masa líquida con gran energía. A menudo se observa una gran formación de espuma al efectuar esa agitación en presencia de éter; por ello conviene añadirlo lentamente, sobre todo en evitación de que el contenido del vaso rebose, perdiéndose así parte del mismo, cosa que tan sólo puede ocurrir inmediatamente después de añadido el éter, al iniciarse la agitación enérgica de la masa líquida.

Una vez perfectamente agitada la masa líquida, se deja reposar hasta que se separa en dos capas: una inferior, acuosa, y otra superior, etérea. Ambas capas se introducen en un embudo de decantación de paredes gruesas y tamaño adecuado; detalle éste muy interesante, como se comprenderá, para poder efectuar la extracción de modo conveniente, a fin de trabajar en las mejores condiciones.

Después de introducida la masa líquida total en el embudo de decantación, se sacuden enérgicamente las dos capas y se deja reposar la masa líquida hasta que se vuelva a separar de nuevo en dos capas (con frecuencia no se observa claramente una línea divisoria entre ambas capas, por quedar parte de bicarbonato retenido junto con la espuma que sobrenada). Se decanta entonces la capa inferior acuosa, hasta alcanzar la espuma que sobrenada y que contiene siempre cierta cantidad de disolución etérea del aminometiltiazol, emulsionada.

La capa acuosa decantada, así como el residuo de bicarbonato en exceso, se vuelven a tratar con éter en la misma forma inicial y la masa líquida total resultante después de la agitación enérgica, se introduce en el embudo de decantación para sacudir enérgicamente todo el contenido del embudo. Al permanecer en reposo, quedan las dos capas correspondientes: una inferior acuosa, que se tira, y la superior etérea, formada por la disolución procedente de la primera y segunda extracciones mencionadas.

Dicha masa etérea total, que contiene aún agua emulsionada y parte de bicarbonato en suspensión, se lava dos o tres veces con agua, sacudiéndola enérgicamente cada vez, hasta lograr una separación franca de la masa líquida total, en las dos capas, de modo que se destaque claramente la línea divisoria entre ambas.

Decantada entonces cuidadosamente la capa inferior acuosa, se añade cloruro cálcico seco, escoriforme y de grano grueso, de modo que ocupe, aproximadamente, hasta la tercera parte del volumen de la capa etérea. Se sacude ésta enérgicamente varias veces, hasta que después de permanecer en reposo

no se obsreve la menor separación de parte acuosa inferior, que se decanta cada vez.

La disolución etérea así dispuesta en el embudo de decantación, bien tapado y en presencia de todo el cloruro cálcico fundido restante (si es preciso se le añade la cantidad necesaria para que ocupe alrededor de la tercera parte del volumen de la disolución etérea), se abandona en reposo durante veinticuatro horas como mínimo, o mejor durante dos días completos. De todos modos, en estas condiciones se conserva prácticamente inalterada durante varios días, no afectándole sensiblemente, ni aun la acción de la luz solar, conforme ya hemos expuesto en otro lugar de este trabajo.

Frecuentemente, en el tratamiento inicial de la capa etérea con el cloruro cálcico anhidro, se observa la aparición de un gran enturbiamiento, muy molesto para la práctica de las decantaciones correspondientes. El indicado enturbiamiento se debe a la formación de un precipitado de carbonato cálcico, por la presencia de anhídrido carbónico libre en la disolución etérea, como consecuencia de una práctica defectuosa de las operaciones de lavado con agua. En caso necesario se filtra la disolución y se vuelve a tratar con cloruro cálcico.

Para la práctica de las operaciones de extracción indicadas, hemos empleado siempre, sin inconveniente posterior alguno, el éter dietílico industrial desnaturalizado, de sesenta y cinco grados.

Si se ha operado bien, lo que se consigue siempre muy fácilmente, queda la disolución etérea de color amarillo pálido, sin tinte alguno rojizo. Una muestra de la misma no debe, además, enturbiarse, pues todo ello es prueba evidente de que el aminometiltiazol se ha oxidado parcialmente, según ya hemos indicado en otro lugar del presente trabajo.

Estas disoluciones etéreas, al evaporarlas a sequedad, operando conforme exponemos más adelante, dejan un residuo de aminometiltiazol de color amarillo ámbar, o todo lo más con un tinte rojizo débil. Se obtiene, aproximadamente, de un sesenta a un setenta por ciento de aminometiltiazol, calculado en función de la cantidad en peso de clorhidrato de partida, dependiendo, ello, naturalmente, de las impurezas que el clorhidrato contenga, principalmente la humedad.

Rendimiento medio: El 85 % de la cantidad teórica.

El volumen total de la capa etérea final resultante es de unos ochocientos centímetros cúbicos por cada cien gramos de aminometiltiazol disuelto.

Es detalle muy importante para el buen resultado de todo lo expuesto la calidad del cloruro cálcico a emplear: debe ser un producto perfectamente anhidro y escoriforme. Nosotros hemos utilizado al efecto cloruro cálcico escoriforme, absolutamente seco, procedente de fabricantes que lo suministran en perfectas condiciones de calidad y conservación.

Siempre que las disoluciones etéreas del aminometiltiazol no ofrezcan suficientes garantías de pureza, bien por presentar un tinte rojizo excesivo, acompañado o no de la formación del precipitado insoluble mencionado en páginas precedentes, al ocuparnos de la autoxidación del aminometiltiazol, deben desecharse para proceder a la purificación del producto disuelto. Es probable, sin embargo, que esta autoxidabilidad del aminometiltiazol pudiera llegarse a impedir, añadiéndole pequeñísimas cantidades de estabilizadores adecuados para producir un efecto antioxígeno (catálisis negativa), pero éste sería asunto a

estudiar detenidamente, que en caso de conducir a resultados satisfactorios haría más cómodo el empleo de dicha substancia.

Para efectuar la purificación indicada, se evapora la disolución etérea a sequedad, al baño maría, absteniéndose, cuidadosamente, de hacerlo en una cápsula de porcelana o recipiente similar, por ofrecer así el líquido una gran superficie de contacto con el aire. Dicha evaporación a sequedad se realiza operando en un aparato ordinario de destilación de éter, de modo que durante la operación se halla así la superficie libre del líquido en contacto directo con vapor de éter, pero no, en cambio, con aire. El residuo que queda en el matraz de destilación se recupera tratándolo en frío, con la cantidad precisa de ácido clorhídrico diluído (2 p. de ácido conc. en 1 p. de agua), para que se disuelva el residuo aceitoso de aminometiltiazol y con el clorhidrato resultante se repite el mismo tratamiento de purificación mediante el carbón decolorante, ya expuesto.

Si en la disolución etérea a purificar se observa, una vez libre de carbonato o de cloruro cálcicos, la formación del precipitado pulverulento, de color más o menos pardo-rojizo, es preciso filtrarla, antes de proceder a cualquier tratamiento. En algunos casos hemos observado la formación de dicho precipitado sin adquirir la disolución correspondiente una intensa coloración rojiza: basta entonces filtrarla y la disolución etérea, una vez perfectamente transparente, tratarla con cloruro cálcico, del modo ya descrito. También la agitación de la disolución etérea con carbón decolorante (4 a un 6 por 100), seguida de filtración, da muy buen resultado al efecto.

Cuanto acabamos de exponer lo hacemos a título de simple previsión, ya que se trata de inconvenientes subsanables, como se ha visto, y que solamente aparecen cuando se trabaja mal, por descuido u omisión. De todos modos, las disolucines etéreas de aminometiltiazol, no absolutamente amarillas y aun de color amarillo-rojizo, mientras domine el amarillo, pueden emplearse, sin grandes inconvenientes, en la síntesis del acetilsulfanilamidometiltiazol; pero juzgamos útil insistir, una vez más, en que sólo indicamos lo expuesto a título de simple previsión.

Preparada la disolución etérea de aminometiltiazol y dispuesta en presencia de cloruro cálcico seco y escoriforme, al abrigo del aire, se van utilizando para la síntesis del acetilsulfanilamidometiltiazol las cantidades de disolución que se precisen, y de ello nos hemos de ocupar próximamente, durante el desarrollo del tema objeto de este trabajo.

Instituto Español de Fisiología y Bioquímica.
Sección de Fisiología Humana de Barcelona (C.S.I.C.)

BIBLIOGRAFIA

(1) H. Meyer: «Synthese der Kohlenstoffverbindungen», 2, (2), 1531 (Springer, Wien, 1940).
(2) R. P. Bell: «Handbuch der Katalyse» (G. M. Schwab), Katalyse in Lösungen, 2, 235 (Springer, Wien, 1940).
(3) A. Hantzsch: *Liebig's Ann.*, 249, 7 (1888); *Ber.*, 61, II, 1778-1785 (1928).
(4) V. Traumann: *Liebig's Ann.*, 249, 35 (188).
(5) J. R. Byers y J. B. Dickey: *Organic Syntheses*, 19, 10-11 (1939).

(6) Bibliografía citada por J. R. Byers y J. B. Dickey en (5).
(7) A. Guillaumin: «Traité de Chimie Organique» (V. Grignard), 14, 134 y 291 (Masson, París, 1939).
(8) Tscherniac y Norton: *Ber.*, 16, 345 (1883).
(9) J. R. Byers y J. B. Dickey (5), nota 2.
(10) M. Sartori: «Chimica della Sostanze Aggressive, 122 (Hoepli, Milano, 1933).
(11) Por ejemplo, The Condensed Chemical Dictionary, 183 (Reinhold Publish., Corp., New-York, 1942); Hackh's Chemical Dictionary, 191 (Churchill Ltd., London, 1946); H. Büscher: «Giftgas und wir?», 174 (Barth, Leipzig, 1937); «Chemiker-Taschenbuch», 58 Aufl., 2, 109 (Springer, Berlín, 1937).
(12) «Handbook of Chemistry and Physics», 493 (Chemical Rubber Publishing CO., Cleveland, 1933).
(13) Por ejemplo: «Handbuch der Organischen Chemie» (Beilstein); «Physikalisch-Chemische Tabellen» (Landolt-Börnstein).
(14) Ch. Moureau, Ch. Dufraisse y P. Robin: *Bull. Soc. Chim.*, 27, 523 (1920).
(15) J. Monche: «Estudios sobre algunos carbinoles y derivados». Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, página 14 (Madrid-Barcelona. Facultad de Ciencias. Trabajos del Laboratorio de Química Orgánica, núm. 7; imprenta La Neotipia, Barcelona, 1935).
(16) Sidney Young (Ramsay and Young): «Some Thermodynamical Relations»; *Phil, Mág.* (5), 20, 515 (1885).
(17) J. Monche: (15), págs. 16 y 17.
(18) P. Fritsch: *Ber.*, 26, 597 (1893); Riche: *Ann.*, 112, 321 (1859).
(19) Paul Pascal: «Explosifs, poudres, gaz de combat», pág. 262 (Hermann, París, 1925).
(20) Edwin R. Buchman y Herbert Sargent: *J. Amer. Chem. Soc.* 67, 401 (1945).
(21) V. Traumann: loc. cit.
(22) V. Traumann: loc. cit.
(23) J. R. Byers y J. B. Dickey: loc cit.
(24) V. Traumann: loc. cit.
(25) Dyer: *Pharm. J.*, 63, 96 (1899).
(26) V. Traumann: loc. cit.
(27) J. R. Byers y J. B. Dickey: loc cit.
(28) Hantzsch y V. Traumann: *Ber.*, 21, 939 (1888).
(29) V. Traumann: loc. cit.
(30) J. R. Byers y J. B. Dickey: loc cit.
(31) Charles D. Hurd y Norman Kharasch: *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 653-658 (1946).
(32) R. Locquin: «Traité de Chimie Organique» (V. Grignard), 1, 775-776 (Masson, París, 1935).

BIBLIOGRAFIA

LA ESPECIE QUÍMICA.—*Prof. J. Timmermans.* Editorial ARS.

No pretendemos hacer una exposición, y mucho menos una crítica, de la obra del Prof. J. Timmermans «La especie química», porque de todos es conocida la personalidad científica del Catedrático de la Universidad de Bruselas y Director del *Bureau International des Etalons,* y son muchos los lectores que la habrán saboreado en su idioma original con el título «La Notion d'éspece en Chimie». Las versiones inglesa y rusa, que de ella se han hecho, son pruebas harto elocuentes del interés que dicho libro ha despertado en el campo de la Química y nos relevan de todo encomio.

Nos place sobremanera que el Profesor Timmermans haya autorizado la versión castellana, no sólo por lo que enriquece nuestra bibliografía, sino porque con ello ha dado ocasión al Prof. F. Burriel de rendir un público tributo de admiración y respeto al que fué su maestro.

En elogio de la obra del Prof. Timmermans nos bastará decir que, *en muy pocas páginas,* el autor da una idea clara, concisa y exacta del concepto de especie química pura, de los métodos de purificación y criterios físicos y químicos de pureza, de los de determinación de constantes físicas y de la utilización de datos experimentales. El autor termina indicando el modo de encontrar en la bibliografía los métodos de purificación más perfectos y los valores más probables de las constantes de productos puros, a cuya determinación ha dedicado el Prof. Timmermans largos años.

La traducción del Prof. Burriel correcta e impecable, y muy pulcro y cuidadoso el trabajo tipográfico de la editorial ARS.

PROCEDENCIA	Ag	Ba	Co	Cu	Cd	Hg	Lu	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	Yb
Mina La Begoña (Vizcaya).		4		4							> 2		
Molina de Aragón (Guadalajara).		< 4		4				4			3		
Idem íd.		< 4		4				4			3		
Idem íd.		< 4		4				4			3		
Idem íd.		< 4		4				3			3		
Idem íd.		< 4		> 3				4			3		
Idem íd.		< 4		4				4			3		
Idem íd.		< 4		4				> 4			3		
Idem íd.		< 4		4				4			3		
Idem íd.		> 5		4				4			< 3		
Cabra (Córdoba).		> 5		4				4			< 3		
Molina de Aragón (Guadalajara).		> 4		4				4			3		
Idem íd.		> 4		4				4			3		
Nuévalos (Zaragoza).		4		4							< 3		
Cabra (Córdoba).		< 4		4				4			< 3		
Sigüenza (Guadalajara).		4		4				4			< 3		
S. Vicente de la Barquera (Santander).		< 4		4				3			3	4	
Salinillas de Bureba (Burgos).		< 4		4				> 4			3		
Molina de Aragón (Guadalajara).		< 4		3				4			3		
Idem íd.		> 5		3				4			< 3		
Idem íd.		4		4				4			3	4	
Idem íd.		4		4				4			< 3		
Idem íd.		< 4		4				4			3		
Idem íd		< 4		4				4			3		
Zaraguas (Valencia).		< 4		4				4			3	4	
Molina de Aragón (Guadalajara).		< 4		4				4			3		
Olmedo de Jadraque (Guadalajara).		> 5		4				4			3		
Medinaceli (Soria).		< 4		4				4			3		
Sta. Casilda-Salinillas de Bureba (Burgos).		> 5		4				4			3		
Monserrat (Valencia).		< 4		4				4	> 4		3	4	
Molina de Aragón (Guadalajara).		< 4		4				4			> 3		
Idem íd.		< 4		4				4			> 3		
Monserrat (Valencia).		4		4				4			> 3		
Buñol (Valencia).		< 4		4				4			> 3	5	
Moratilla (Guadalajara).		4		4				4			> 3		
Molina de Aragón (Guadalajara).		< 4		4				4			> 3		
Idem íd.		4		4				4			3		
Idem íd		< 4		4				4			3		
Idem íd.		4		4				4			3		
Idem íd.		> 5		4				> 4			3		
Idem íd.		< 4		4				3			3		
Idem íd.		< 4		4				4			3		
Idem íd.		> 5		< 3				4			< 3		
Idem íd.		< 4		4							< 3		
Idem íd.		> 5		4				4			3		
Idem íd.		< 4		< 3				4			< 3		
Idem íd.		> 5		4				4			< 3		
Idem íd.		< 4		4				4			< 3		
Idem íd.		> 5		4				4			< 3		
Idem íd.		< 4		4				4			3		
Monterde (Zragoza).		< 4		4				4			> 3	5	
Molina de Aragón (Guadalajara).		< 4		4				> 4			> 3	5	
Idem íd.		> 5		4				4			> 3		
Idem íd.		> 5		> 4				4			> 3		
Idem íd.		< 4		4				4			> 3	4	
Idem íd.		< 4		4				4			> 3		
Idem íd.		> 5		4				4	4		> 3		
Idem íd.		> 5		> 4				4			> 3		
Idem íd.		< 4		> 4				4			> 3	> 4	
Idem íd.		< 4		> 4				4			> 3		
Idem íd.		4		< 3				4			> 3	5	
Idem íd.		< 4		< 3				4			> 3		
Idem íd.		4		< 3				3			> 3	5	
Carslbad (Bohemia).		> 5		< 3				< 3			> 3		
Santeberg (Harz) (Alemania).		4		< 2		> 4		< 3			> 3	4	
Bostennes (Landas. — Francia).		< 4		> 3				< 3			> 3	< 4	
Lauriuum (Grecia).		< 4		< 3				4		3	3	5	
Bostennes (Landas. — Francia).		> 5		< 3				4			3		
Hanniver (Alemania).	< 5	> 5		< 2	4	> 4	6	3		> 3	< 3	5	5
Hooschenz (Bohemia).	6	> 5	3	< 3		> 4		> 3			< 3	5	
Bostennes (Landas. — Francia).		< 4		< 3				< 3			> 3	5	

s números indican el exponente negativo de 10 que representa la concentración aproximada del respectivo o.

s nombres de las muestras de procedencia extranjera, se escriben tal como figuran en los marbetes de los vos museos.

TOMO XLIV (B) N.° 10. - DICIEMBRE - 1948

ANALES

DE LA

REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FISICA Y QUIMICA

SERIE B — QUIMICA

ORGANO DE LOS INSTITUTOS DE QUIMICA DEL
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

SUMARIO

Páginas

MEMORIAS Y NOTAS

A. G. Maddock.—La repercusión de la Física atómica en la investigación química. 1225
A. Ríus y S. Terol.— Oxidación anódica de sulfocianuros.—I. 1234
A. Ríus y S. Terol.—Oxidación anódica de sulfocianuros—II. Polarización en medio alcalino 1251
O. R. Foz, J. M. Vidal y J. Morcillo.—Técnica experimental para la determinación de coeficientes del virial de vapores a presiones próximas a la atmosférica ... 1263
F. Burriel y F. Lucena.—Aplicaciones analíticas de la valoración de sales ferrosas en presencia de iones sulfociánicos.—IV. Sobre la volumetría del hierro en sus minerales y aleaciones 1275
T. Gaspar Arnal y A. Matesanz Rojo.—Contribución al estudio de carbonatos y sulfitos.—III. Determinaciones cuantitativas gravimétricas de carbonatos.—III. Investigaciones realizadas en medios hidroalcohólicos. Sensibilidad de los reactivos. A) Determinaciones con Cl_2Ba. B) Con $(NO_3)_2Ba$. C) Con Cl_2Sr; y D) Con Cl_2Ca, como precipitantes 1280
T. Gaspar Arnal y A. Matesanz Rojo.—Contribución al estudio de carbonatos y sulfitos.—IV. Estudio comparativo de las determinaciones gravimétricas cuantitativas de los iones bario, estroncio y calcio, utilizando como precipitante en medios hidroalcohólicos, sulfitos y carbonatos 1288
J. Pascual Vila y M. Ballester.—Acerca de los ψ.– Esteres ftálicos.—Una reacción diferencial con los esteres ftálicos normales 1293
J. Monche.—La estructura de los 2-sulfanilamido-4-(alcohil ó aroil)-tiazoles 1299
Bibliografía 1329

ACTAS Y REVISTA

Acta de la sesión científica celebrada el día 8 de noviembre de 1948 177
Sección de Barcelona.—Acta de la sesión del día 8 de noviembre de 1948 179
Sección de Valladolid.—Acta de la sesión celebrada el día 25 de octubre de 1948. 179
Indices de revistas de Química 181
Publicaciones periódicas recibidas 201
Indices del tomo XLIV-B 202

TODA LA CORRESPONDENCIA, TANTO CIENTIFICA, COMO ADMINISTRATIVA, DEBE DIRIGIRSE A **REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FISICA Y QUIMICA.**—FACULTAD DE CIENCIAS SECCION DE QUIMICA.— TELEFONO 23-80-96 (CIUDAD UNIVERSITARIA)

SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE
METALES PRECIOSOS, S. A.

FUNDADA EN 1910

San Marcos, 3 - **MADRID** - Teléfono 22 11 41

TELEGRAMAS «SOCEMP. MADRID»

ORO-PLATA-PLATINO

en todas sus aplicaciones científicas e industriales

APARATOS EN METAL PRECIOSO PARA USO INDUSTRIAL Y LABORATORIO

CAPSULAS - NAVECILLAS - PINZAS - CRISOLES
SERPENTINES-ALAMBIQUES-RESISTENCIAS ELECTRICAS
CONTACTOS - TELAS CATALITICAS - ELECTRODOS
HILERAS PARA SEDA ARTIFICIAL, ETC. ETC

APROVECHAMIENTO Y RECUPERACION DE LOS METALES PRECIOSOS CONTENIDOS EN CUALQUIER CLASE DE RESIDUOS Y APARATOS USADOS

FUNDICION - AFINAJE - ALEACION - LAMINACION - TREFILERIA - SALES

LABORATORIO DE ENSAYOS

JUNTA DIRECTIVA

PRESIDENTE:	D. ANTONIO RÍUS MIRÓ.
VICEPRESIDENTES:	D. JOSÉ ANTONIO ARTIGAS.
	D. RICARDO MONTEQUI Y D. DE PLAZA.
TESORERO:	D. ANTONIO IPIÉNS LACASA.
BIBLIOTECARIO:	D. LUIS GARCÍA ESCOLAR
VOCALES DE QUÍMICA:	D. MANUEL LORA TAMAYO.
	D. CARLOS ABOLLADO ARIBAU.
	D. ANGEL SANTOS RUIZ.
VOCALES DE FÍSICA:	D. JOSE M.ª OTERO NAVASCUES.
	D. JOSÉ BALTÁ Y ELÍAS.
	D. JOSÉ GARCÍA SANTESMASES.
SECRETARIOS:	D. ARMANDO DURAN MIRANDA.
	D. FERNANDO BURRIEL MARTÍ.
VICESECRETARIOS:	D. MANUEL ABAD BERGER.
	D. JUAN DE LA INFIESTA MOLERO.

SOLICITUD DE INGRESO EN LA SOCIEDAD

Para ingresar como Socio en la «Real Sociedad Española de Física y Química» precisa solicitar del Secretario de la misma un boletín de inscripción, que debe devolverse firmado por dos Socios que conozcan al solicitante, además de otros requisitos personales.

La cuota anual es de 70 pesetas para España y países de habla española por una sola sección y de 100 pesetas por las dos secciones.

Los Socios reciben franco de porte los ANALES DE FÍSICA Y QUÍMICA, constituyendo un volumen de memorias originales, conferencias especiales y revistas y bibliografía.

Tienen derecho a asistir a las sesiones ordinarias de la Sociedad y de sus secciones, así como a las reuniones anuales.

Pueden consultar los libros y revistas de la Biblioteca de la Sociedad.

Los boletines de inscripción pueden solicitarse, así como toda información complementaria, del

Sr. Secretario de la «Real Sociedad Española de Física y Química», Pabellón de Ciencias Químicas (Ciudad Universitaria) Madrid.

GARBERY

Y

FAURA, S. L.

MATERIAL Y PRODUCTOS

PARA LABORATORIOS

Consejo de Ciento, 349 y 351

BARCELONA - Teléfono 21459

M. BELENGUER

Constructor de Material Científico

Aparatos para determinaciones de pH y valoraciones potenciométricas - Pilas Patrón Weston - Electrodos de calomelanos y antimonio - Destiladores automáticos para destilación y bidestilación continua de líquidos - Agitadores para laboratorios eléctricos e hidráulicos (patentes propias) - Resistencias de corredera según último modelo americano, etc., etc.

María de Molina, 26 - MADRID

DISPONIBLE

PRO-CIENCIA

PRODUCTOS QUIMICOS
PUROS Y PARA ANALISIS

REACTIVOS Y COLORANTES

MATERIAL PARA
LABORATORIOS

Divino Pastor, 20

Teléfono 21 86 50

MADRID

UNION ESPAÑOLA
DE EXPLOSIVOS, S. A.

Capital: 300.000.000 de pesetas

Domicilio social: Avd. del GENERALISIMO, 20. Teléfono 265767

MADRID

Dirección Postal:

APARTADO número 66

Dirección Telegráfica y Telefónica:

"EXPLOSIVOS"

"EL IRATI" S. A.

MADERAS, DERIVADOS QUIMICOS DE LA MADERA

Carbón vegetal, acetato de cal, ácido acético, acetona, alcohol metílico y formol. PRODUCCION Y DISTRIBUCION DE ENERGIA ELECTRICA PARA ALUMBRADO Y FUERZA MOTRIZ. EXPLOTACION DEL FERROCARRIL ELECTRICO PAMPLONA, AOIZ - SANGUESA.

Aserraderos y Destilerías en AOIZ Y RONCAL (Navarra) y en VILLAVERDE DE PONTONES (Santander)

Domicilio social en Pamplona: AVENIDA CARLOS III, NUM. 7
Apartado núm. 35. - Teléf. 1696

FOTOGRABADO

SUCESOR DE

E. PAEZ

CASA FUNDADA EN 1893

CLICHÉS de gran precisión con retículas de 175 y 200 líneas por pulgada en negro y color para obras de Arte y Ciencias.

Raimundo Lulio, 22 · MADRID · Teléfono 32254

PRO-LABORATORIOS

Plaza de Santiago, 2
MADRID

MATERIAL CIENTIFICO - REACTIVOS
PRODUCTOS QUIMICOS - COLORANTES
INSTALACION COMPLETA DE LABORATORIOS INDUSTRIALES

NORMAS PARA LA COLABORACION DE "ANALES"

Los trabajos que se envíen para su publicación deberán adaptarse a las normas siguientes, aprobadas por la Junta Directiva.

1.ª El original, y aparte un resumen en castellano del mismo, deberá entregarse en el acto de la sesión científica.

2.ª El título del artículo debe ser lo más conciso posible y expresar con precisión el contenido.

3.ª Los originales deberán siempre escribirse a máquina, a doble espacio, por una cara.

4.ª La parte histórica se reducirá a aquellas citas que tengan relación inmediata con el trabajo, y habrán de consignarse en la forma más concisa posible.

5.ª Siempre que se siga en la parte experimental algún método general, ya establecido por otros autores, se citará el trabajo original, sin hacer la descripción de dicho método.

6.ª En la presentación de datos sólo se consignarán los resultados de las medidas y los datos finales.

7.ª Se reducirá a lo indispensable el número y dimensiones de los fotograbados.

Los gráficos y esquemas se harán tendiendo siempre al menor número y a la yuxtaposición, en cuanto sea posible, prescindiendo, en lo referente a aparatos químicos, de aquellos que no sean necesarios para su comprensión.

Se dibujarán sobre papel vegetal y con tinta china, dejando a lápiz letras y leyendas para ponerlas a escala.

8.ª Las referencias bibliográficas no se intercalarán en el texto; irán al pie de página. Deberán numerarse en el orden de su aparición, y se indicará por este orden: el nombre del autor (iniciales) y apellidos, en VERSALITAS; denominación de la revista, en *cursiva*, y abreviada según la lista de revistas publicadas en *Chemical Abstracts*, 1936, **30**, y 1942, **36**; indicación de la serie entre corchetes, si al cambiar ésta se inicia nueva numeración de los tomos, año; tomo en **negritas** y páginas. Para la cita de un libro se dará nombre y apellidos del autor, título (en lengua original), tomo, edición, editorial, población y año, con los caracteres indicados.

Ejemplos:

E. C. YACKEL y W. O. KENYON: *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 121-7.
G. CHANDRON: *Ann. Chim.*, [9], 1921, **16**, 221-81.
E. SCHMIDT: *Pharmazeutische Chemie*, **I**, 5.ª ed. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. Braunschweig, 1907.

9.ª Cuando el autor sea una señora o señorita, su nombre deberá ir precedido de la abreviatura que lo exprese.

10.ª Al final debe ser indicado el Laboratorio en que ha sido realizado el trabajo, *así como la fecha en que se entrega.*

11.ª Las pruebas deberán devolverse, debidamente corregidas, en el plazo máximo de ocho días a partir de su entrega, pasado el cual, la Comisión de Redacción podrá ordenar la impresión del número respectivo.

Nota.—Se ruega a los autores expresen en sus originales, de la manera siguiente, los estilos de los caracteres o tipos de imprenta que deseen o deban emplearse.

Subrayar con una línea ———— las palabras en *cursiva.*
» con dos líneas ═══ las palabras en VERSALITAS.
» con tres líneas ≡≡≡ las palabras en VERSALES
» con una línea ∿∿∿∿ las palabras en **negritas.**
» con una línea discontinua - - - - - las palabras e s p a c i a d a s.

DE LOS CONCEPTOS EXPUESTOS EN CADA TRABAJO SOLO SON RESPONSABLES LOS AUTORES DE LOS MISMOS.

AVISO

RECLAMACIONES DE NUMEROS EXTRAVIADOS EN CORREOS

Para evitar trastornos que producen en nuestros servicios administrativos las reclamaciones de números de ANALES extraviados en Correos, hechas con gran retraso, la Junta directiva advierte que:

No se atenderá ninguna reclamación por números extraviados en Correos que no lleguen dentro de los *cuarenta días* siguientes a la publicación de los mismos, si es para la Península Ibérica, y *sesenta días* para los restantes países. No se atenderán las reclamaciones en los casos en que la pérdida sea debida a cambio de dirección no anunciado oportunamente.

RÉCLAMATION DES NUMÉROS NON REÇUS

Les numéros des ANALES égarés par la Poste peuvent être remplaces gratuitement, si leur perte est signalée dans un délai maximum de *40 jours* pour la presqu'île ibérique et *60 jours* pour tous les autres pais. Passé ce délai l'envoi ne peut plus être fait gratuitement. Ne seront pas admises des réclamations pour perte de publications motivée par des changements d'adresse non indiques en temps opportun.

CLAIMS FOR JOURNALS LOST IN THE MAILS

No claims will be allowed for copies of our journal lost in the mails, unless such claims are received within *sixty days* of the date of issue, and no claims will be allowed for issues lost as a result of insufficient notice of change of address.

SERVICIO DE BIBLIOTECA Y FOTOCOPIAS-MICROFILM

Reorganizada la Biblioteca en magníficos locales, que permiten el trabajo de los socios que deseen consultar las revistas o libros de la misma, la Junta directiva de esta Real Sociedad expresa el acuerdo, hace años tomado en bien de la buena marcha de la Biblioteca, de no permitir sacar de la misma ningún ejemplar por no tenerlos duplicados y evitar el deterioro de las revistas y libros.

Estará abierta todos los días laborables, de 10,30 a 13,30 y de 16 a 18 horas, excepto los sábados por la tarde. Para informes llamar al teléfono 23-80-96.

Para los *señores socios,* especialmente de provincias que no puedan acudir a la misma, se ha establecido el servicio de Fotocopias y Microfilms, en colaboración con «Microfilm Español, S. A.» («MICESA»).

Se fotocopiarán no solamente las revistas y libros de nuestra Biblioteca, sino también los de la de los Institutos de Física y Química del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Serrano, 119).

El *microfilm* se facilita en bandas normalizadas de 35 mm. de ancho, cada una, 10 págs. y un título, *al precio de 5 pesetas* la banda; entregándose, además, una carpeta-archivo especial, cuyo *coste es de 2 pesetas*. El pedido mínimo es, pues, de 7 pesetas. No se entregan fraccionadas, aunque queden fotogramas en blanco. Si el trabajo es más extenso se hace en rollos de longitud variable. Se entregarán los trabajos en negativo, salvo deseo expreso, lo cual duplica el precio por entregarse ambas clases de copias. La lectura del microfilm se hace con aparatos lectores que lo amplían.

Los precios a facturar serán los siguientes:

Banda de 10 páginas en Microfilm	5,00 ptas.	
Carpeta-archivo	2,00 »	
Fotocopia-ampliación en papel positivo, tamaño 9×12	2,50 »	c/u
Fotocopia-ampliación en papel positivo, tamaño 13×18	3,00 »	c/u
Fotocopia-ampliación, 18×24	4,00 »	

Los gastos del envío por correo certificado se facturarán aparte

Podrán solicitarse fotocopias incluso del extranjero. En este caso, como cuando haya que buscar las revistas en otras Bibliotecas de Madrid, el coste del trabajo vendrá aumentado, según las molestias ocasionadas a la citada Sociedad, que se encargará de buscarlas, y el país de donde haya que solicitarlas.

Al hacer el pedido conviene indicar el texto del título que encabezará la banda, así como procurar que la cita del trabajo sea lo más clara y completa posible. Convendrá indicar igualmente si se desea Microfilm o Ampliaciones. En este último caso el coste del trabajo será el valor de las ampliaciones más los fotogramas de microfilm que se envían siempre junto a las mismas.

Nuevas Gráficas, S. A.—Tel. 23 30 29